

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-251013

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08F 20/28
C08F 32/04
C08F 32/08
C08K 5/36
C08L101/06
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-048880

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.2001

(72)Inventor : SATO KENICHIRO
KODAMA KUNHIKO**(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition excellent in aptness for halftone exposure, hole pitch dependency and margin for exposure, capable of preventing a sensitivity change due to storage with age, excellent in PED stability and excellent also in uniformity of reduction in film thickness when a resin is etched with an oxide.

SOLUTION: The positive resist composition contains a resin having repeating units with a specified alicyclic lactone structure, further having an alicyclic hydrocarbon group and having a velocity of dissolution in an alkali developing solution increased by the action of an acid and at least two specified compounds which generate acids when irradiated with active light or radiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

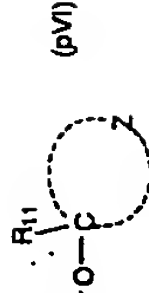
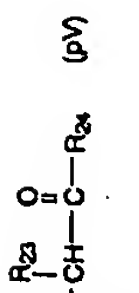
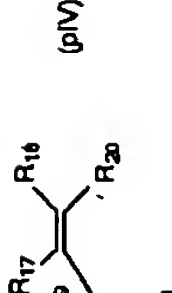
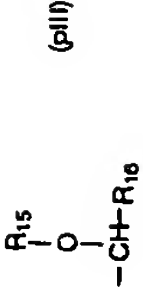
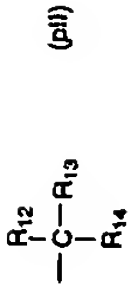
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

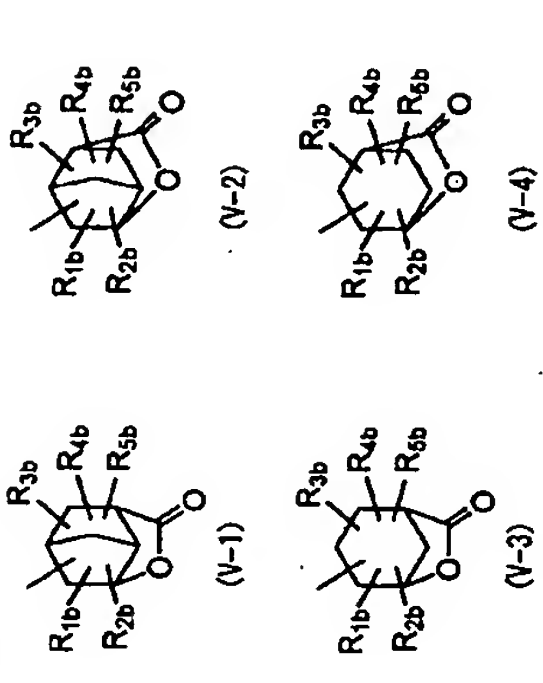
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂〜R₁₆は、各々独立に、炭素数1〜4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、R₁₇〜R₂₁のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₂₂〜R₂₅は、各々独立に、水素原子、炭素数1〜4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、R₂₆〜R₃₀のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₃₁〜R₃₅は、各々独立に、炭素数1〜4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。R₃₆〜R₄₀は、各々独立に、炭素数1〜4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈、R₂₉、R₃₀、R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆、R₃₇、R₃₈、R₃₉、R₄₀は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【特許請求の範囲】
〔請求項1〕 (A) 下記一般式(V-1)〜(V-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位、及び他に脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有し、且つ(B) 酸発生剤が、トリアルシルフォニウム塩、フェニルシルフォニウム塩構造を有する化合物及び芳香環を有さないスルホニウム塩の群から選択される少なくとも2種含有する混合物であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。
〔化1〕



一般式(V-1)〜(V-4)において、R₁₁〜R₃₅は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₁₁〜R₃₅の内の2つは、結合して環を形成してもよい。
〔請求項2〕 (A) の樹脂が、下記一般式(pI)〜一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式(II)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。
〔化2〕

(12) 公開特許公報 (A)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-251013
(P2002-251013A)

(43) 公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51) Int. Cl.	発明の名称	IPC 分類	発明の要約
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	7-70-3 (参考)
C 0 8 F 20/28		C 0 8 F 20/28	2 H 0 2 5
32/04		32/04	4 J 0 0 2
32/08		32/08	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/36		C 0 8 K 5/36	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 87 頁) 最終頁に続く

(71) 出願人	000005201
(72) 発明者	富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地 佐藤 健一郎
(72) 発明者	静岡県藤原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内 児玉 邦彦
(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 ハーフトーン露光適性、ホールピッチ依存性、露光マージンが優れ、経時保存による感度変動を防止でき、またP E D安定性が優れ、更に樹脂をオキサイドエッチングしたときの膜減り均一性についても優れたポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 特定の脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位、及び他に脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、特定の構造の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を少なくとも2種、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

11

される少なくとも1種とを含有する混合溶剤を含有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポリ型レジスト組成物。

D群：ヘプタノン

E群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル及びアルコキシプロピオン酸アルキル

F群：γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート

【0031】(11) 更に(D)下記溶剤D群から選択される少なくとも1種と下記溶剤E群から選択される少なくとも1種、及び下記溶剤F群から選択される少なくとも1種とを含有する混合溶剤を含有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポリ型レジスト組成物。

D群：ヘプタノン

E群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル及びアルコキシプロピオン酸アルキル

F群：γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

(1) (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(「酸分解性樹脂」ともいう)。

【0033】一般式(V-1)～(V-4)において、R₁₁～R₁₄は、各々独立に水素原子、置換基を有しているてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₁₁～R₁₄の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

30

【0034】一般式(V-1)～(V-4)において、R₁₁～R₁₄におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有しているてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～20個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ペンチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

【0035】R₁₁～R₁₄におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。R₁₁～R₁₄におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。また、R₁₁～R₁₄の内の2つが結合して形成する環

12

としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。なお、一般式(V-1)～(V-4)におけるR₁₁～R₁₄は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

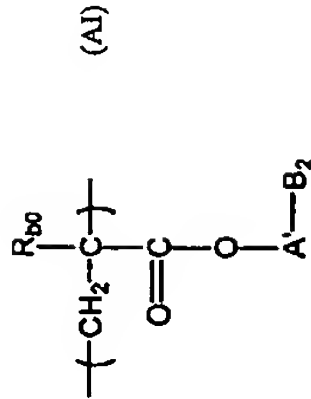
【0036】また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0037】一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中のR₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄のうち少なくとも1つが上記一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有するもの(例えば-COOR、R₁₁が一般式(V-1)～(V-4)で表される基を表す)、又は下記一般式(A1)で表される繰り返し単位等を挙げることができ

る。

【0038】

【化11】



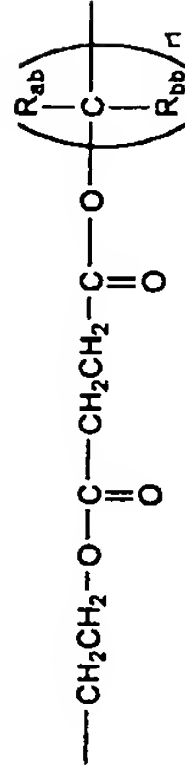
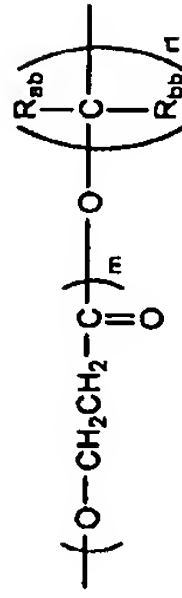
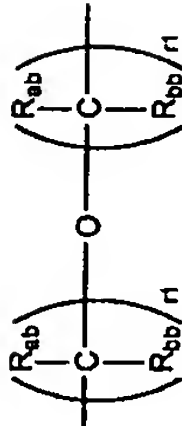
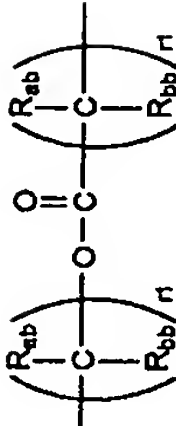
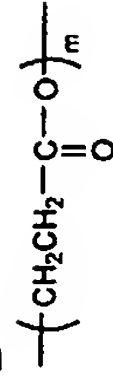
【0039】一般式(A1)中、R₁₀は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。R₁₀のアルキル基が有しているてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-4)におけるR₁₁としてのアルキル基が有しているてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。R₁₀のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。R₁₀は水素原子が好ましい。A'は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。B₂は、一般式(V-1)～(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。A'において、数組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0040】

【化12】

(8)

13



【0041】上記式において、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっているてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ

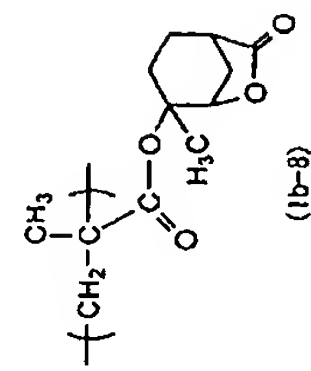
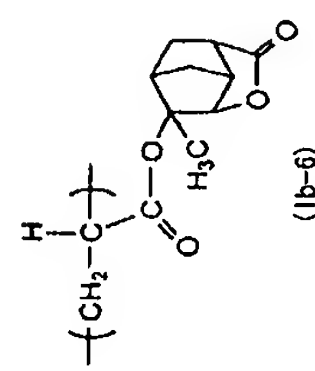
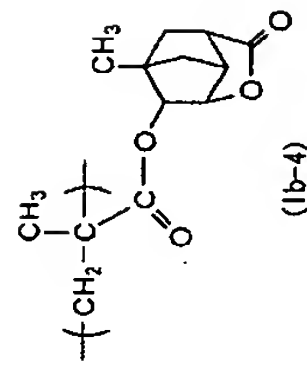
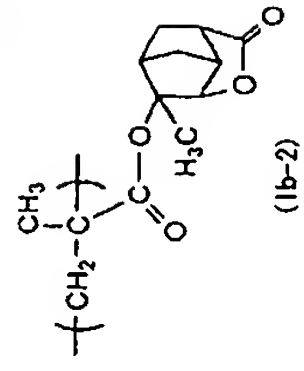
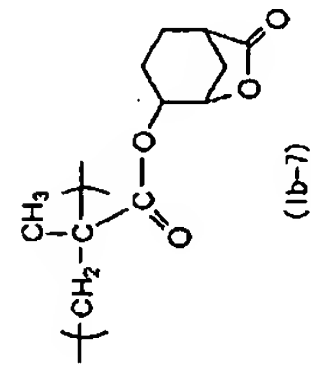
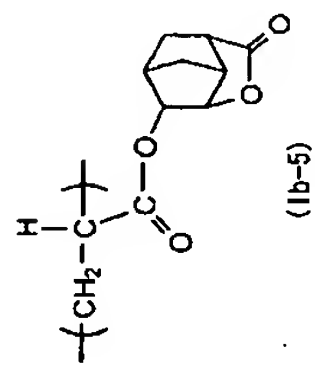
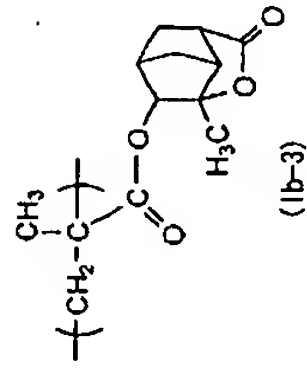
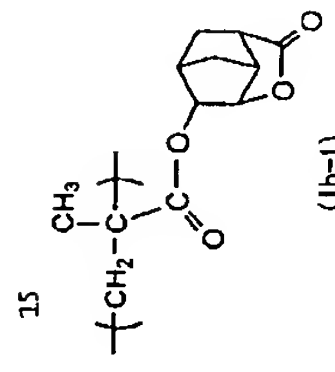
基、プトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。mは1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0042】以下に、一般式(A1)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0043】

【化13】

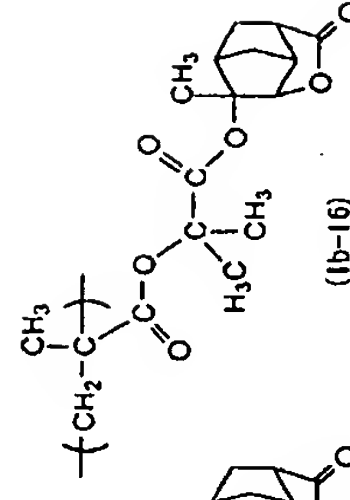
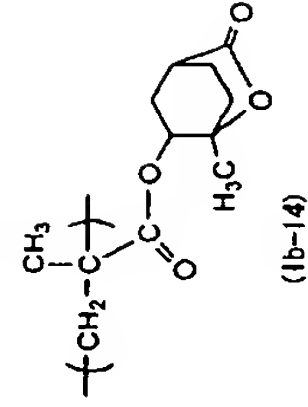
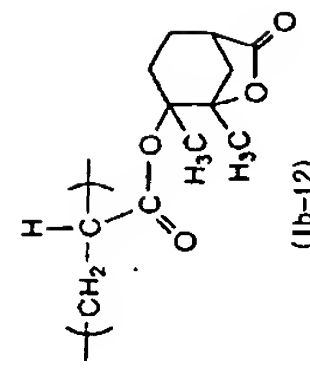
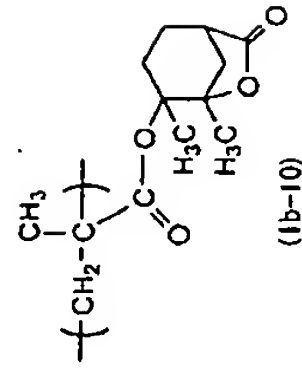
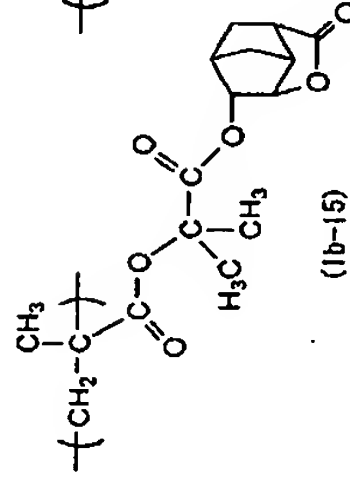
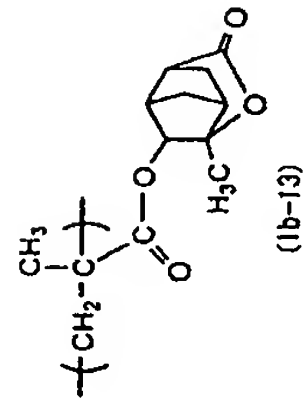
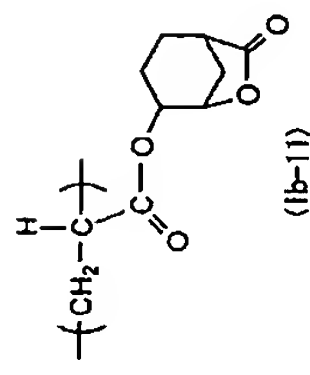
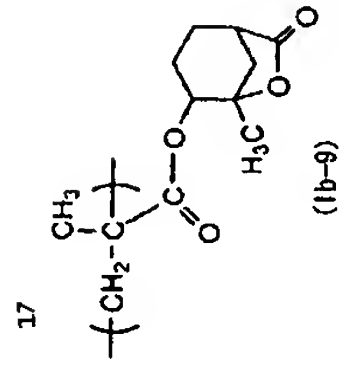
(9) 特開2002-251013 16



[0044]

[化14]

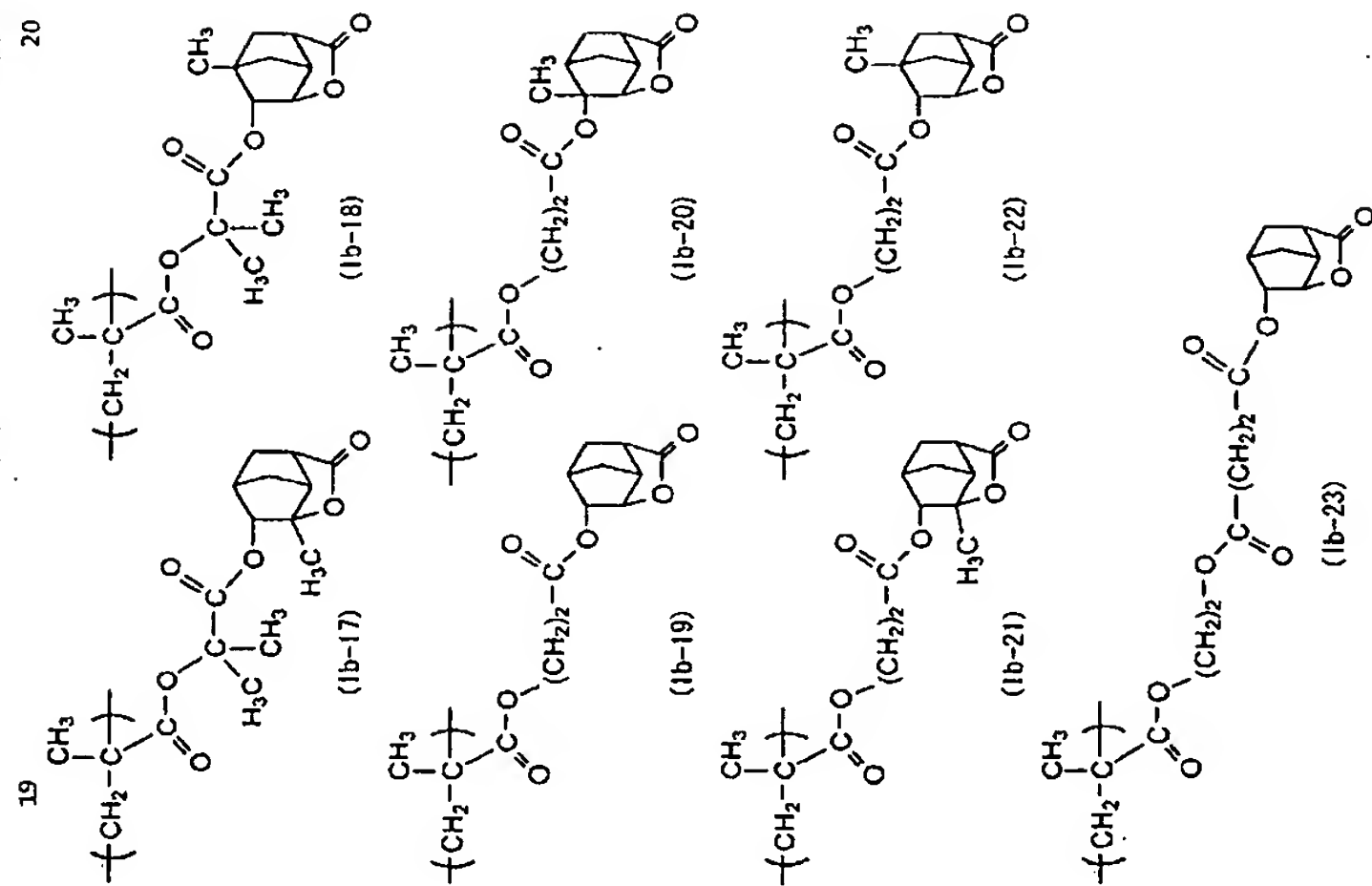
(10) 特開2002-251013 18



[0045]

[化15]

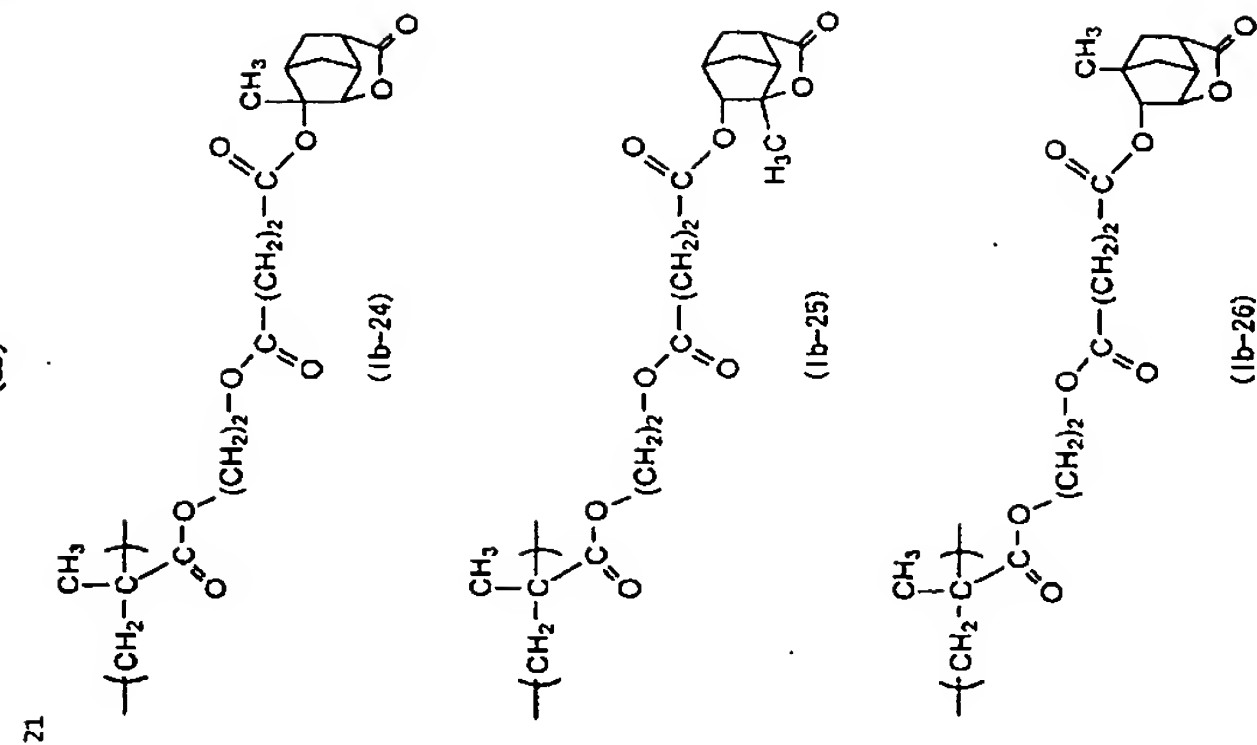
(11)



[046]

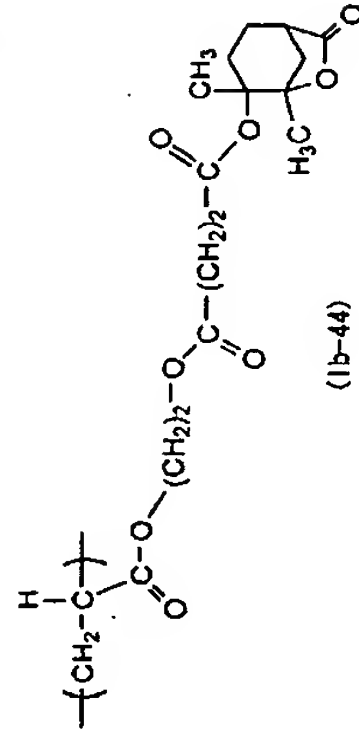
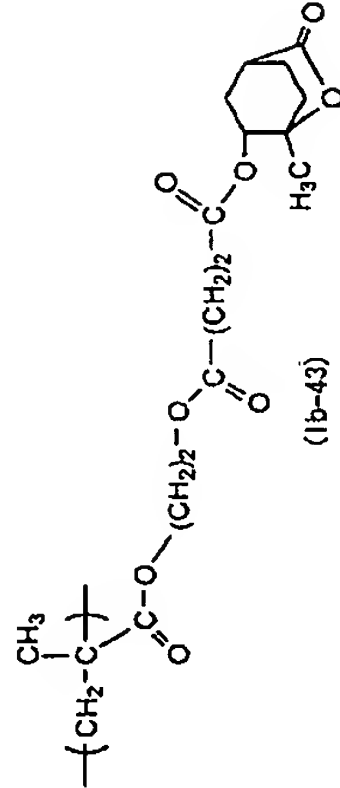
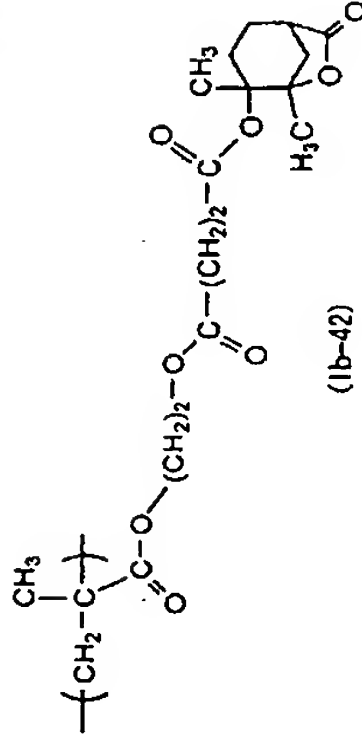
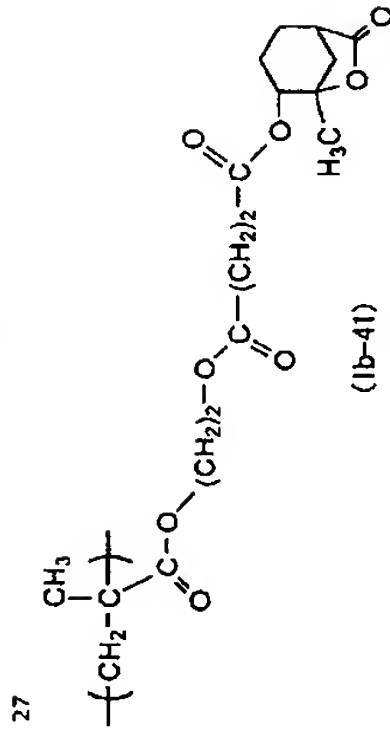
[化16]

(12)



[0047]

30 [化17]

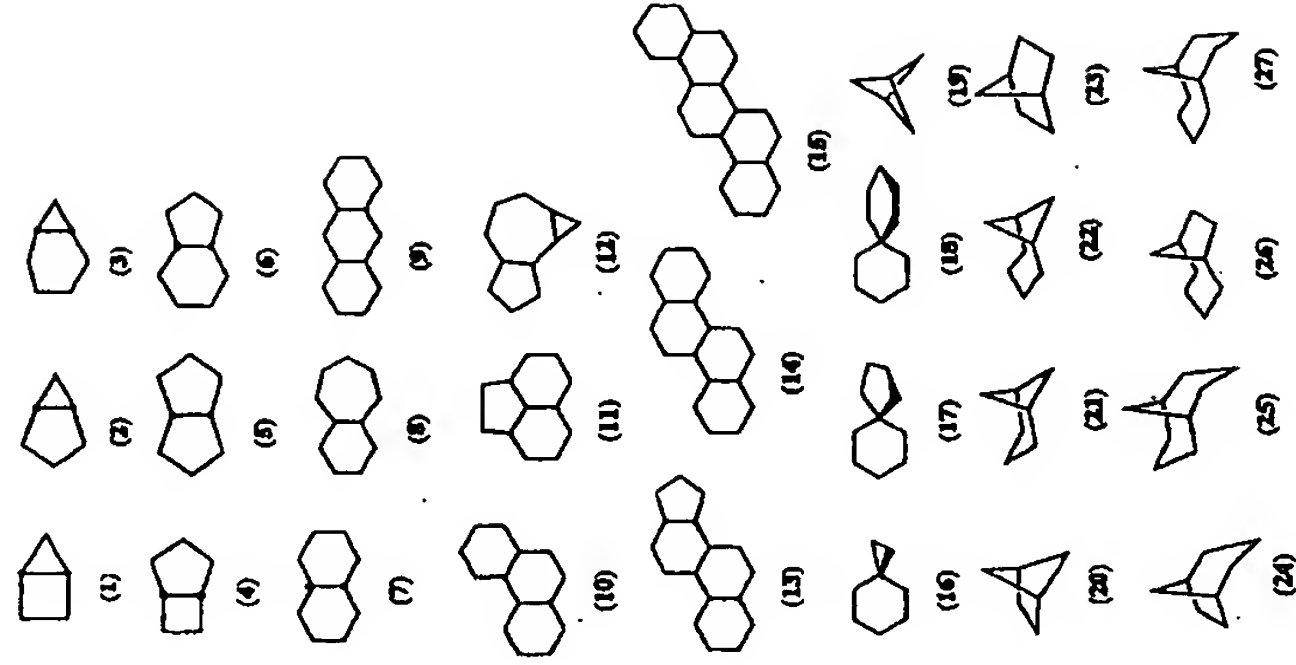


【0050】本発明の(A)酸分解性樹脂としては、上記一般式(V-1)～(V-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位、及び他に脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現象液に対する溶解速度が増加する樹脂であれば、何れでもよいが、上記一般式(p1)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式(II)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有する樹脂であることが好ましい。

【0051】一般式(p1)～(pVI)において、R₁₁～R₁₃におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、

sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0052】R₁₁～R₁₃における脂環式炭化水素基あるいは2と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部

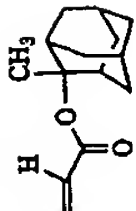


＊ン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。Raは、上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。

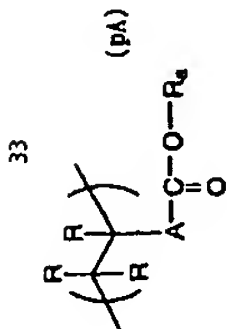
【0063】以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0064】

【化25】



(18)



【0082】ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。Aは、単結合、アルキレン*10



【化26】

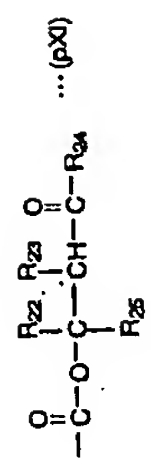
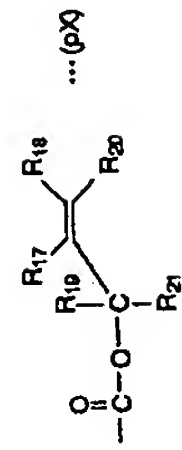
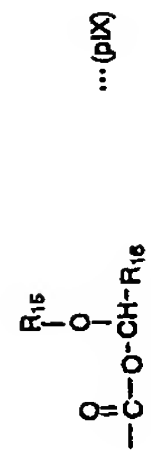
特開2002-251013

32

のものを挙げることができる。
【0058】上記樹脂における一般式(pI)～(pV I)で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的に、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記樹脂における一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(pVII)～(pXI)で表される基が挙げられる。

【0059】

【化23】

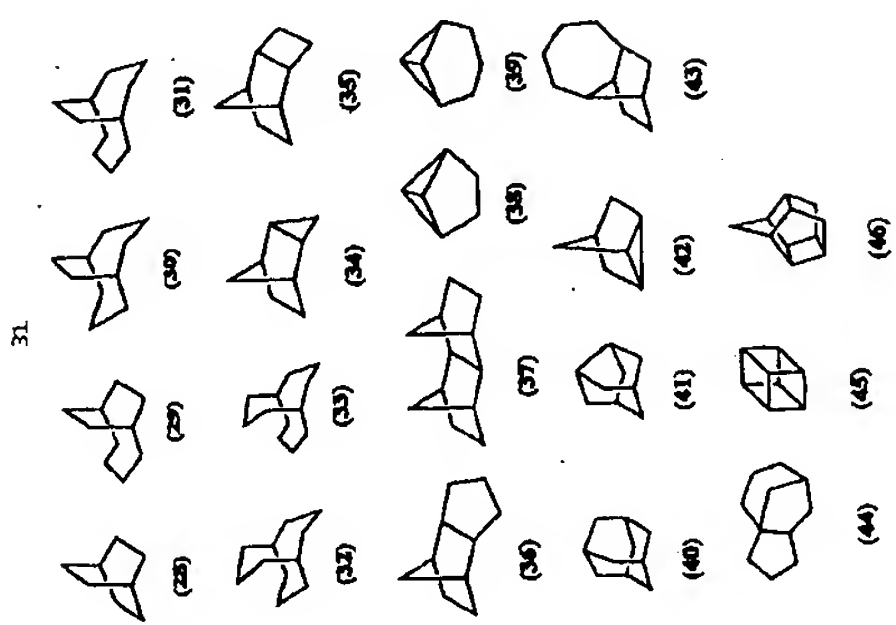


【0060】ここで、R11～R11、ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。上記樹脂において、一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0061】

【化24】

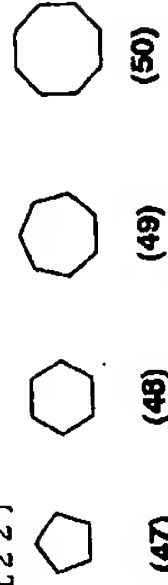
(17)



20

【0055】

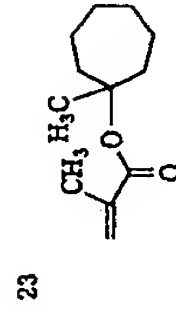
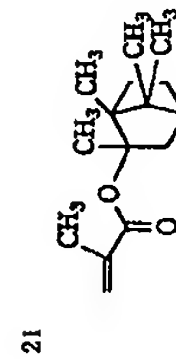
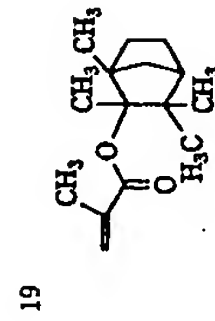
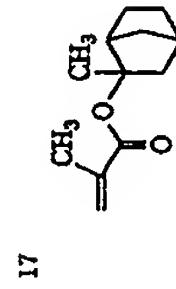
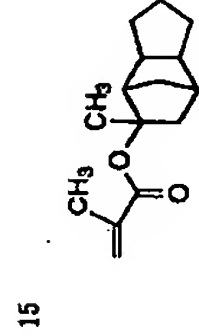
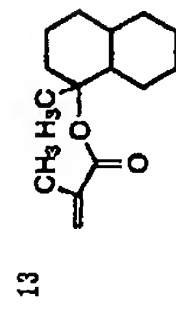
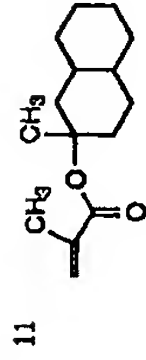
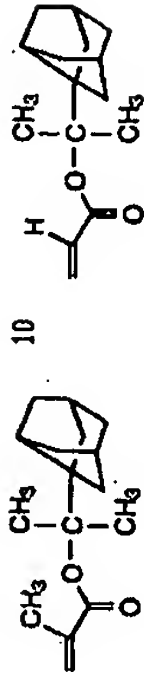
【化22】



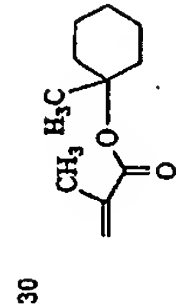
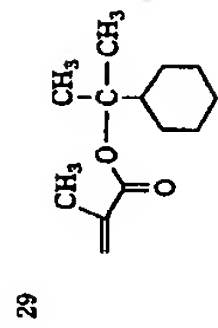
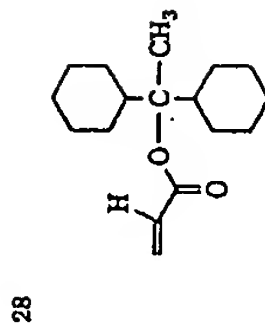
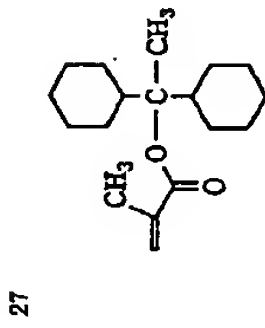
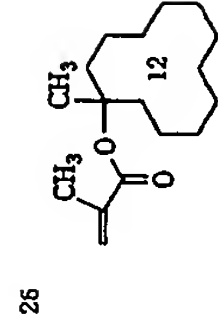
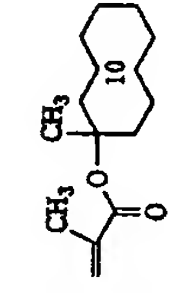
【0056】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基である。

40

【0057】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水素基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個

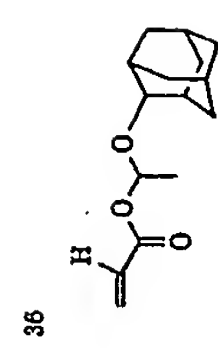
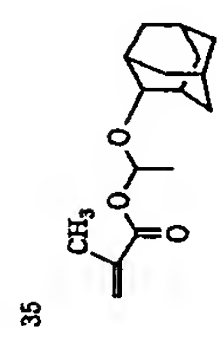
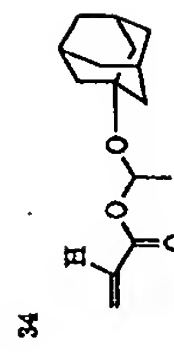
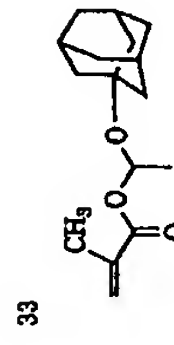
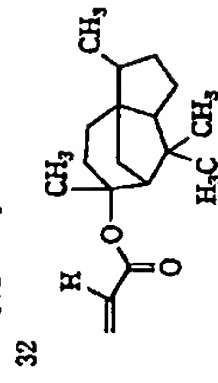
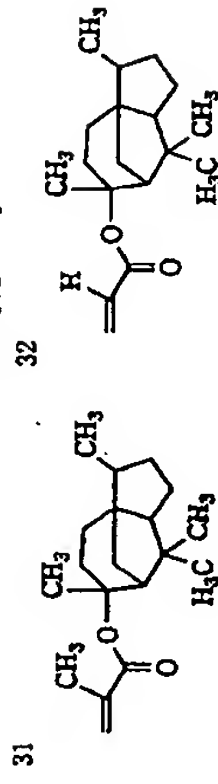


[0066]



[0068]

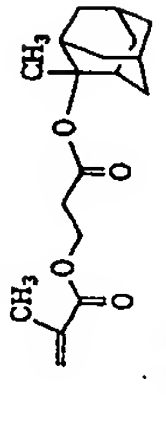
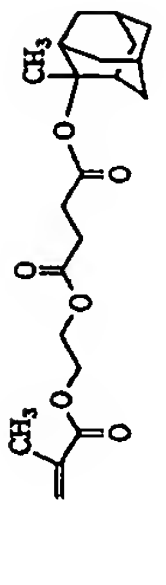
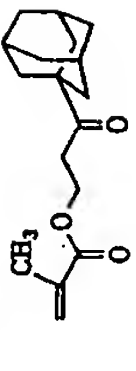
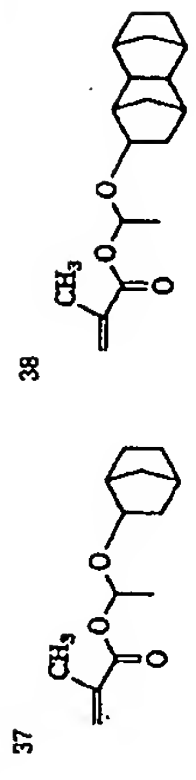
* * [化29]



[0069]

[化30]

[化28]



【0070】上記一般式(II)において、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有しているよいアルキル基を表す。 Z は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有しているよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

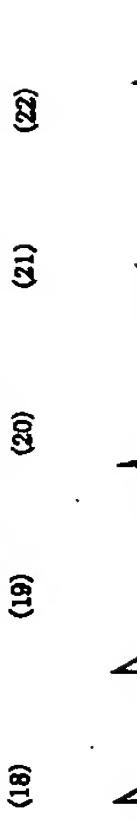
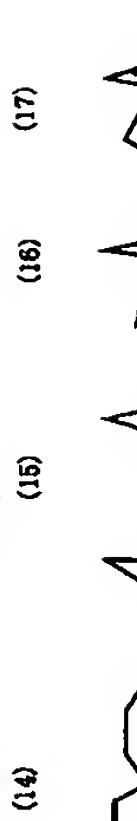
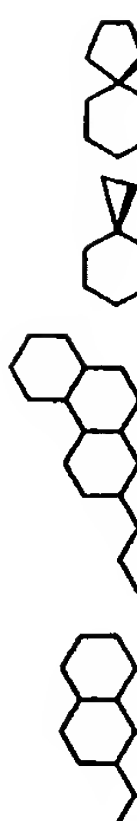
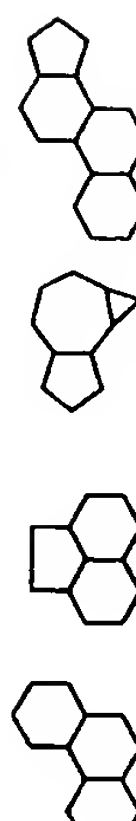
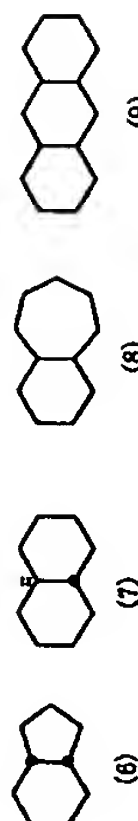
【0071】上記 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等挙げることができる。上記 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基である。

【0072】上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる。

【0073】上記Zの脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有しているよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有極式脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有極式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すものが挙げられる。

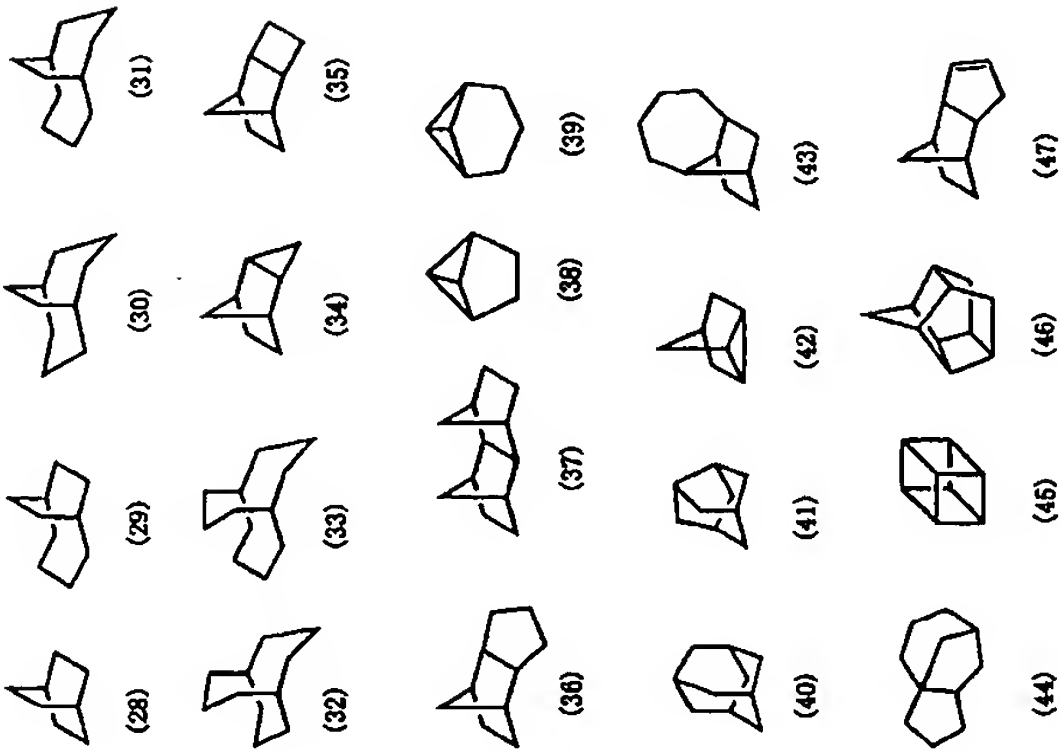
【0074】

【化31】



【0075】

【化32】



【0076】好ましい有橋式脂環式炭化水素の骨格として、上記構造のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

【0077】上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有している。そのような置換基としては、上記一般式(II-A)あるいは(II-B)中のR₁、'～R₁、'を挙げることができる。上記有橋式脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式(II-A)あるいは(II-B)で表される繰り返し単位が更に好ましい。

【0078】上記一般式(II-A)あるいは(II-B)において、R₁、'～R₁、'は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、-COOH、-COOR₁、酸の作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-Rの繰り返し単位の中でも、上記一般式(II-A)あるいは(II-B)で表される繰り返し単位が更に好ましい。

【0079】本発明に係る樹脂においては、酸分解性基は、上記-C(=O)-X-A'-R₁、'に含まれてもよいし、一般式(II)のZ'の置換基として含まれてもよい。酸分解性基の構造としては、-C(=O)-X₁-R₀で表される。式中、R₀としては、1-ブチル基、1-アミル基等の3級アルキル基、イソブチル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-ブトキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アタマンチル基、メバロニククラクトン残基等を挙げることができる。X₁は、上記Xと同義である。

【0080】上記R₁、'～R₁、'におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、水素原子、水酸基、置換基を有しているよりアルコキシ

【0081】上記R₁、'～R₁、'におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0082】上記R₁、'～R₁、'における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アタマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、シシクロペンチニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。上記R₁、'～R₁、'のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

【0083】上記R₁、'におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0084】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアン基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、水素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0085】上記A'の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル

基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。上記A'におけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

-{C(R₁)(R₂)}_n-

式中、R₁、'～R₁、'は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を被し、両者は同一でも異なっているよりよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、水素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数を表す。

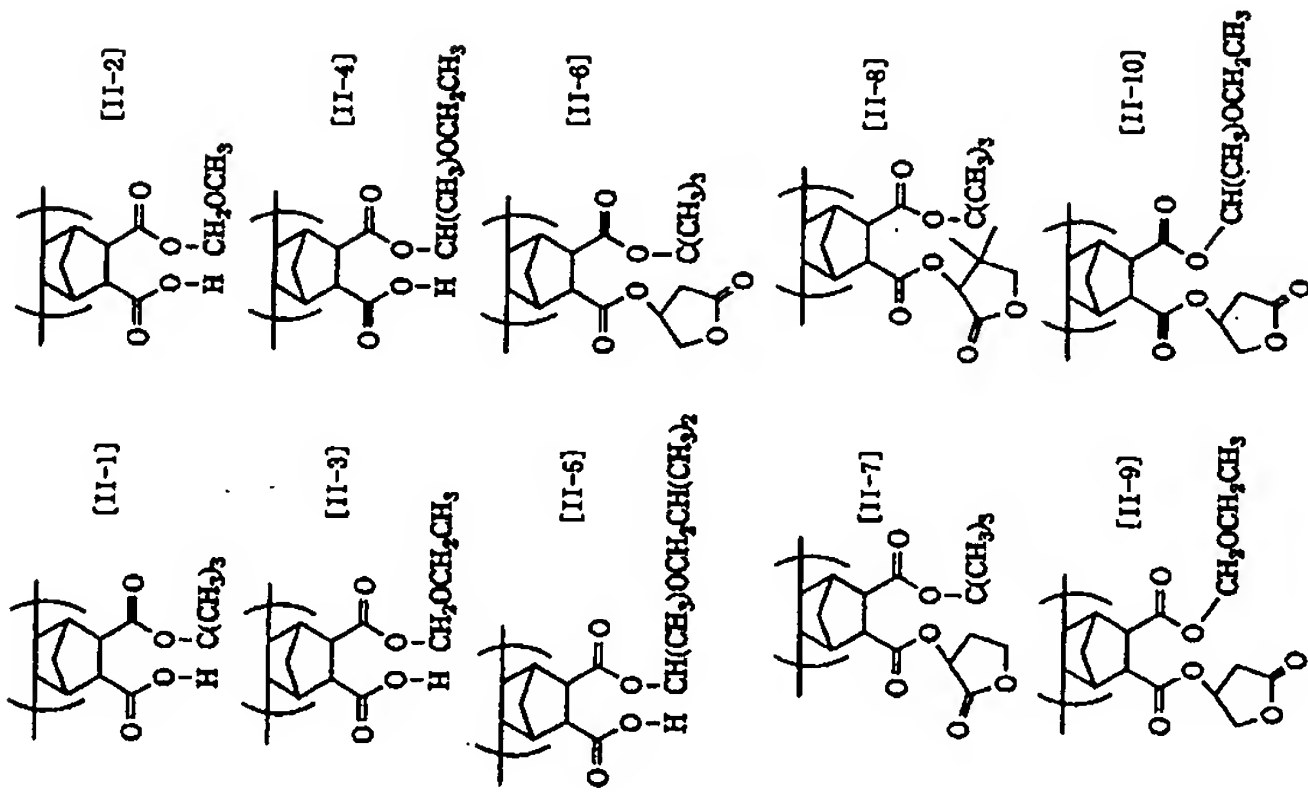
【0086】本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(p1)～一般式(pv1)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式(II)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができ、

【0087】上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)におけるR₁、'～R₁、'の各種置換基は、上記一般式(II)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなるものである。

【0088】上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)で表される繰り返し単位の具体例として次の[II-1]～[II-175]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

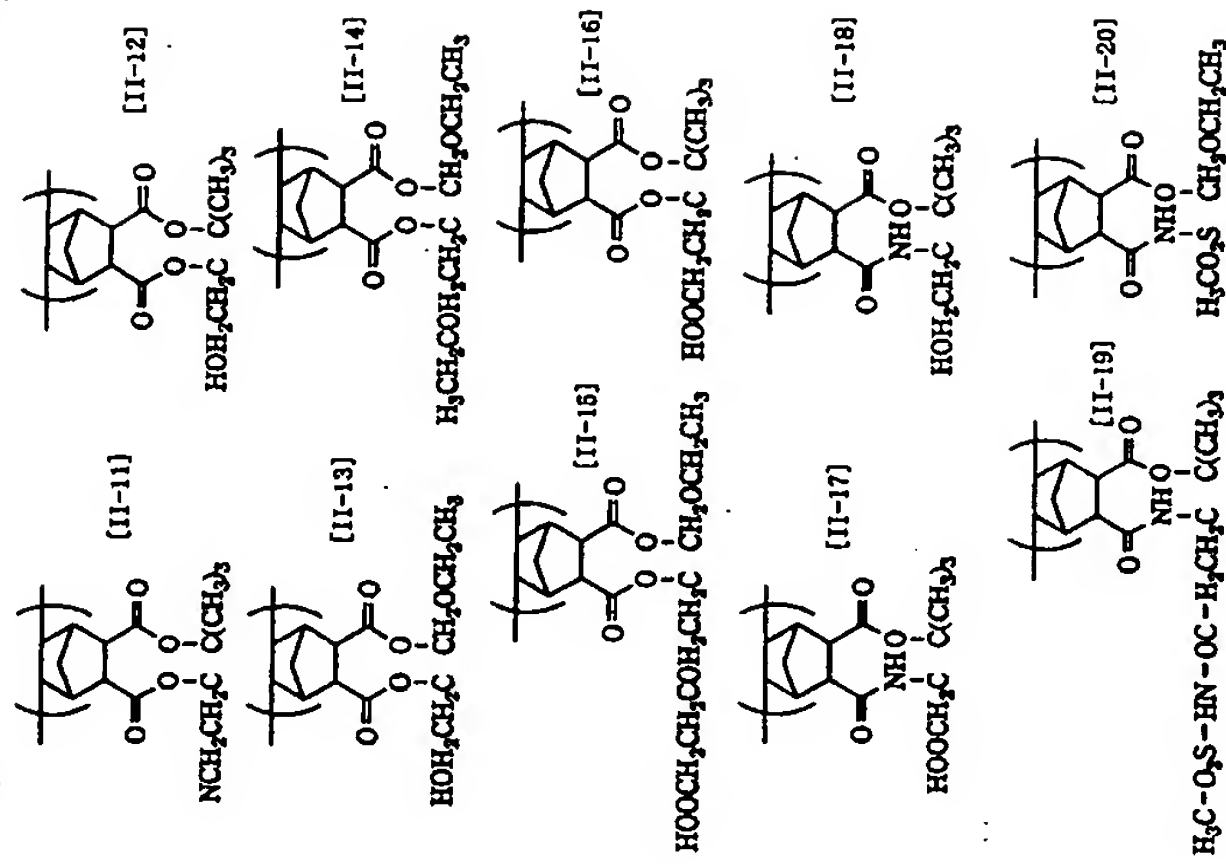
【0089】

【化33】



[0090]

[134]

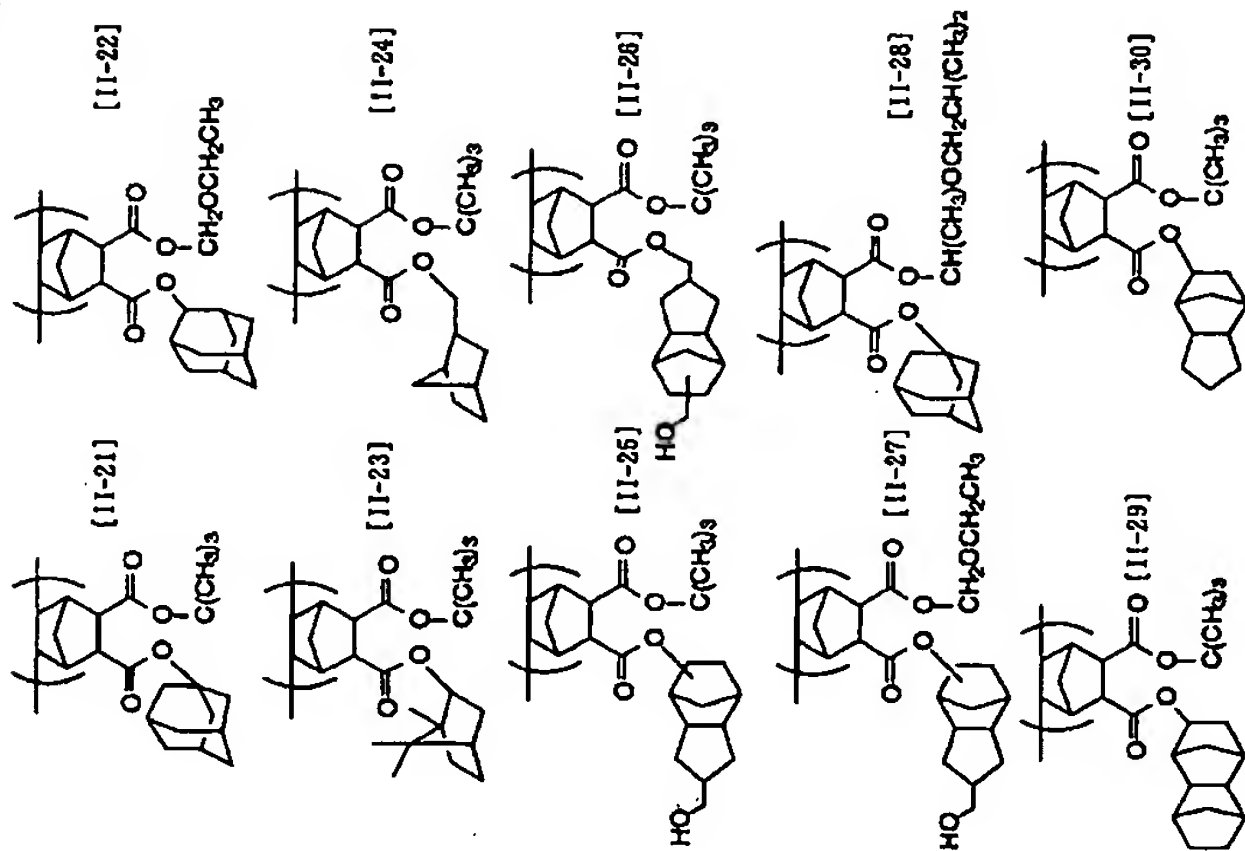


[0091]

30 [135]

(27)

51

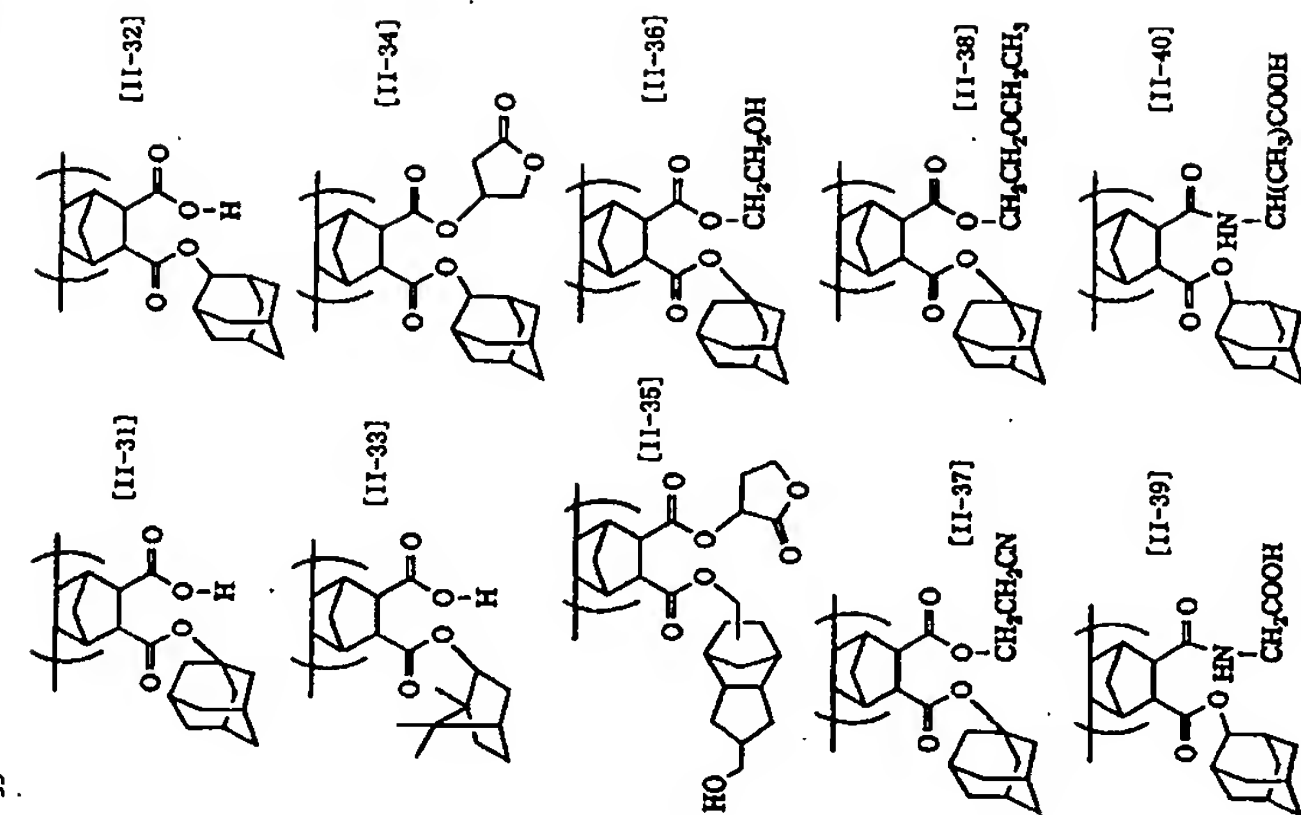


[0092]

[136]

(28)

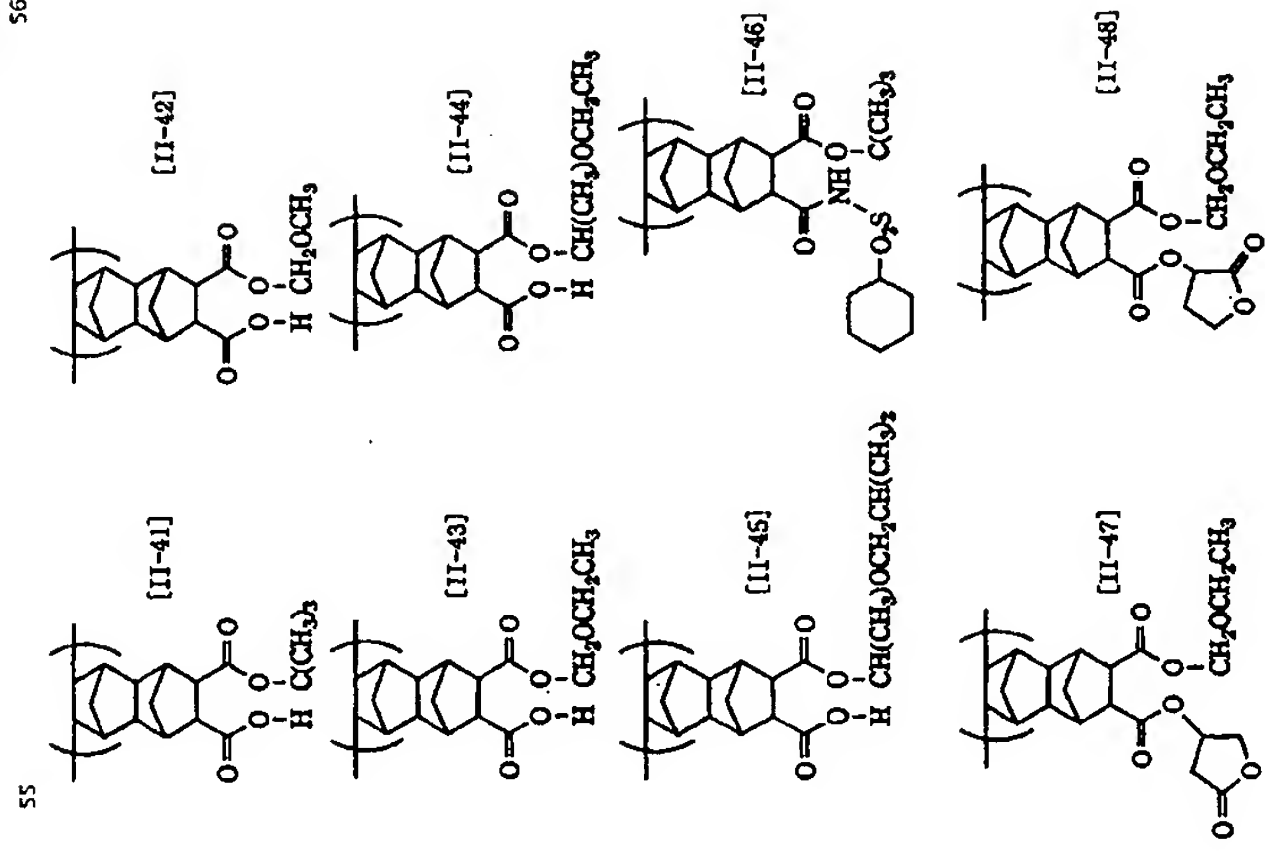
53



[0093]

[137]

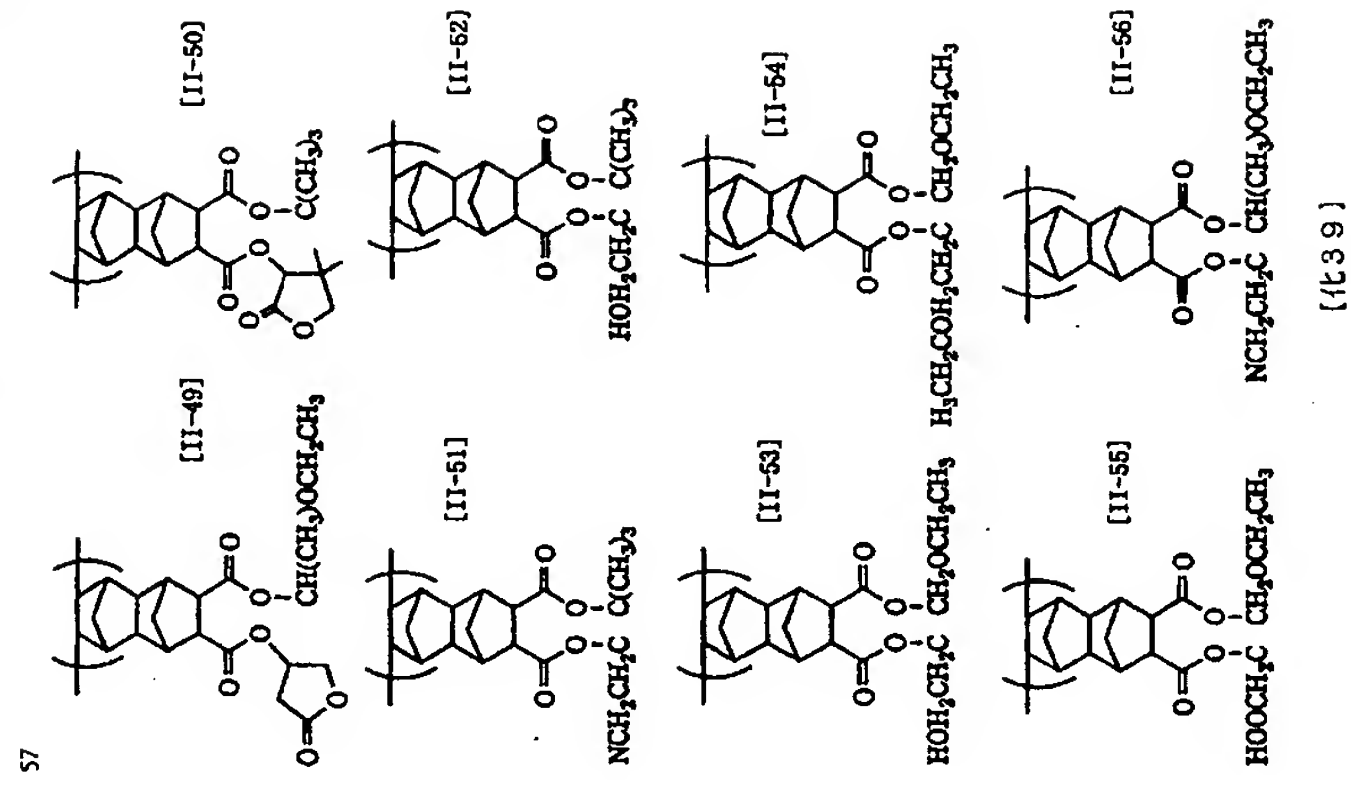
(29)



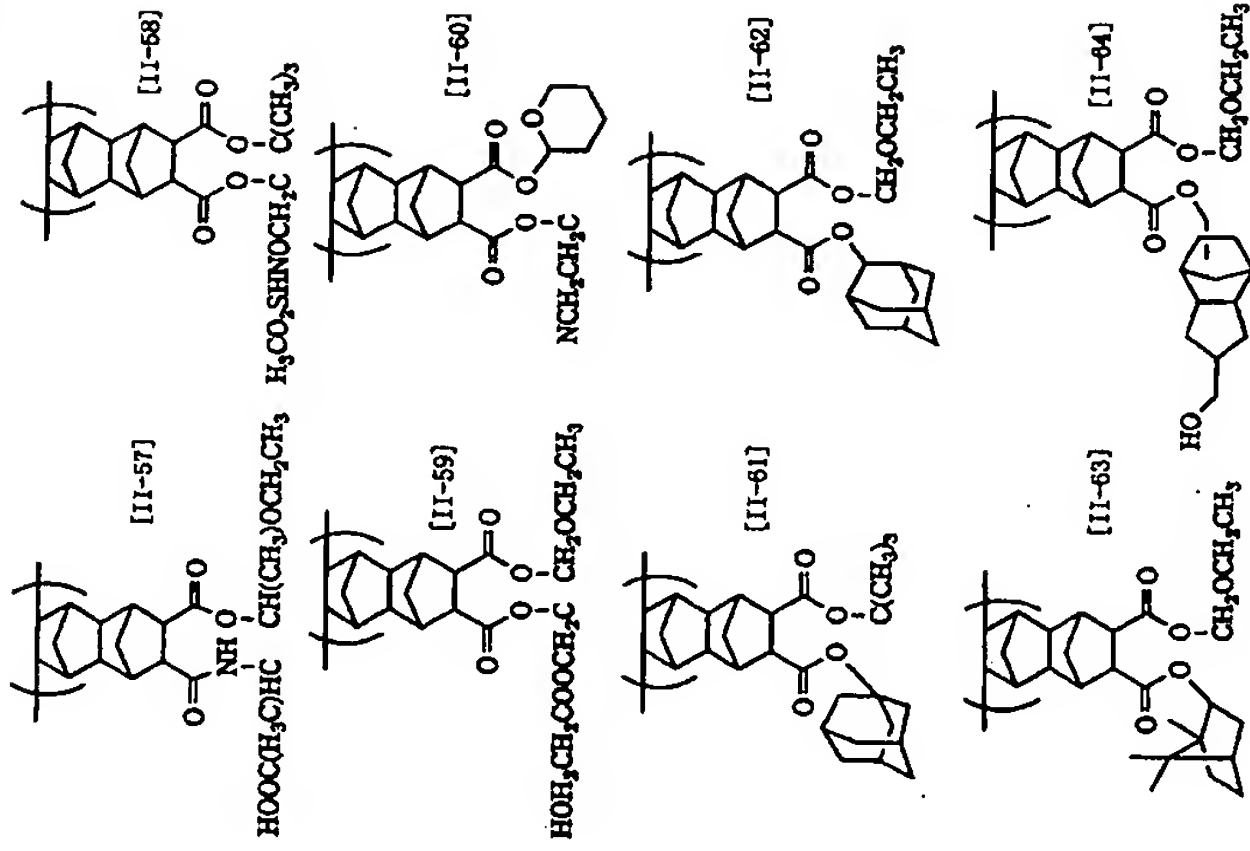
[0094]

[1638]

(30)

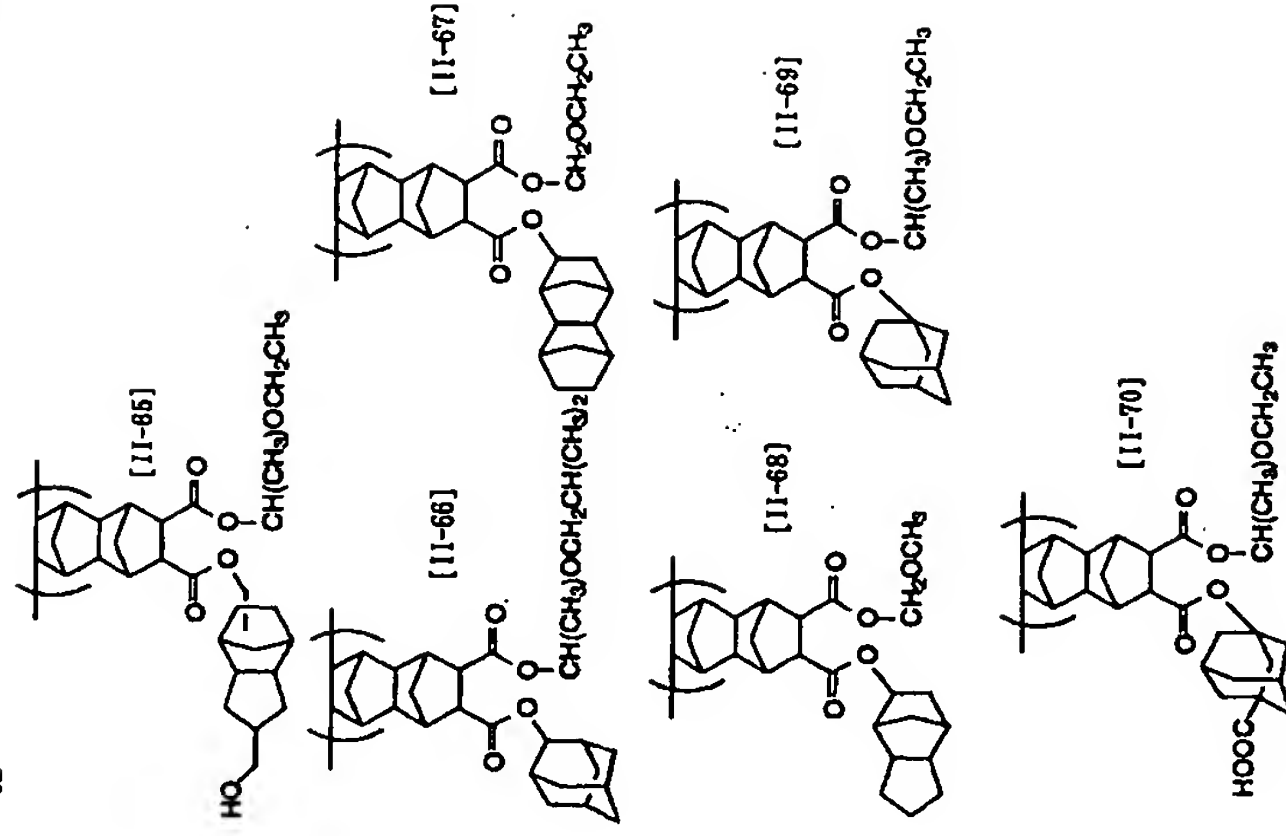


[1639]



[0096]

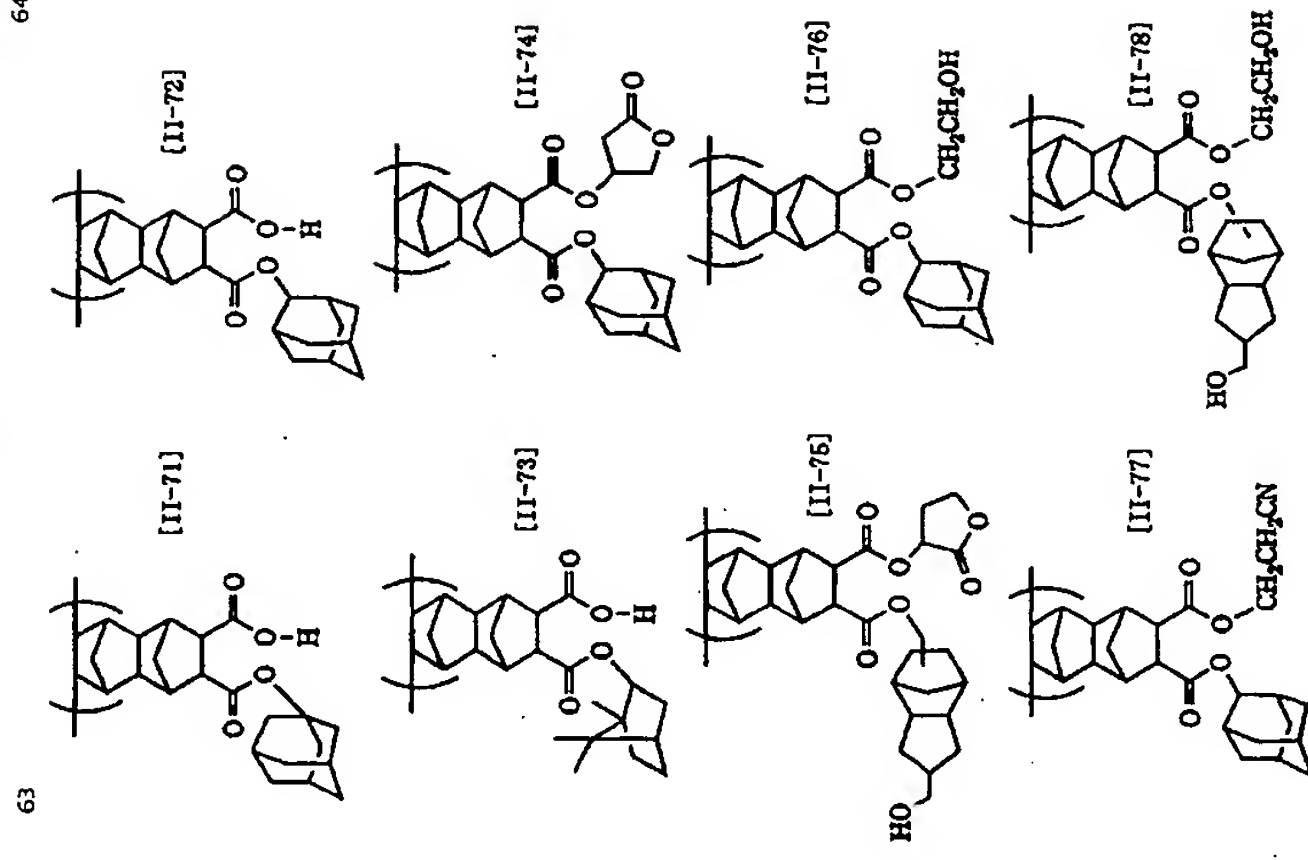
[140]



[0097]

[141]

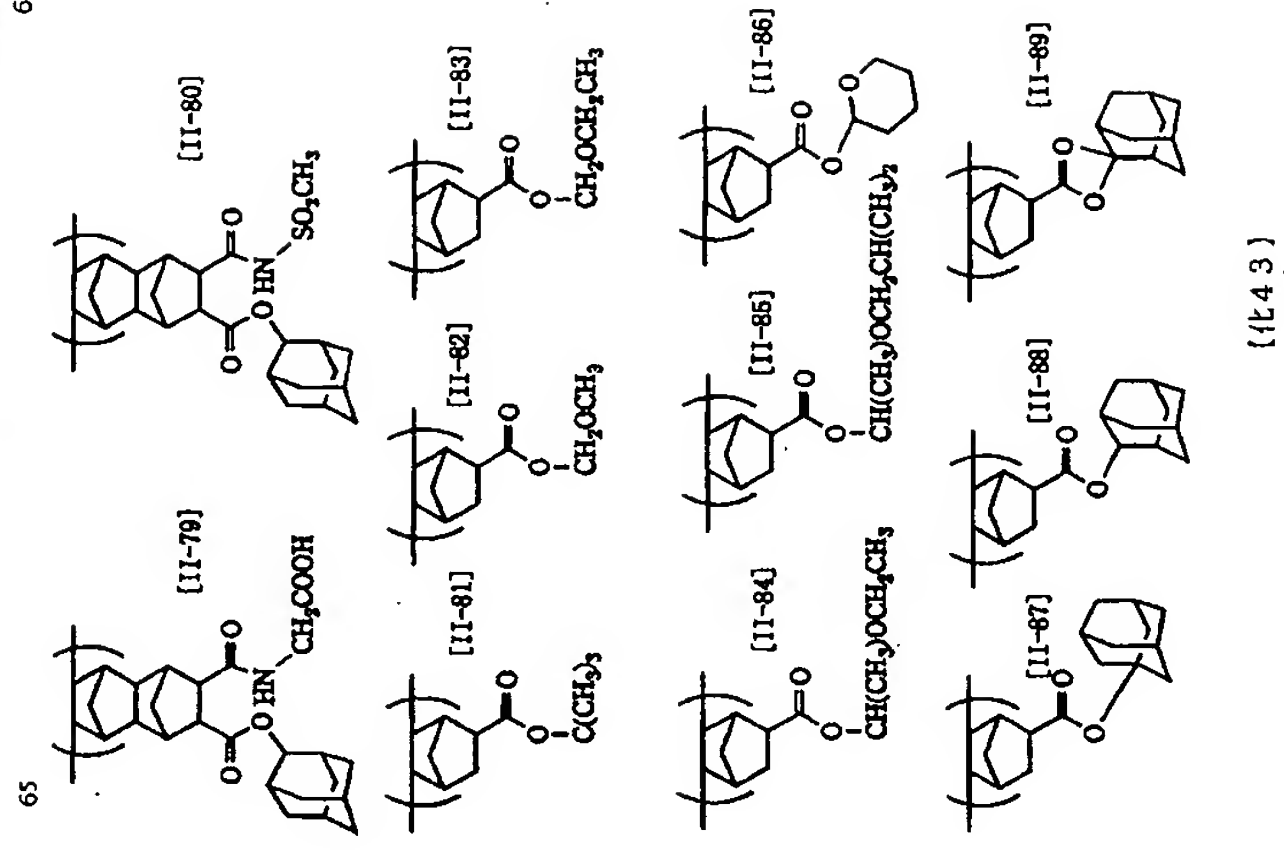
(33)



[0098]

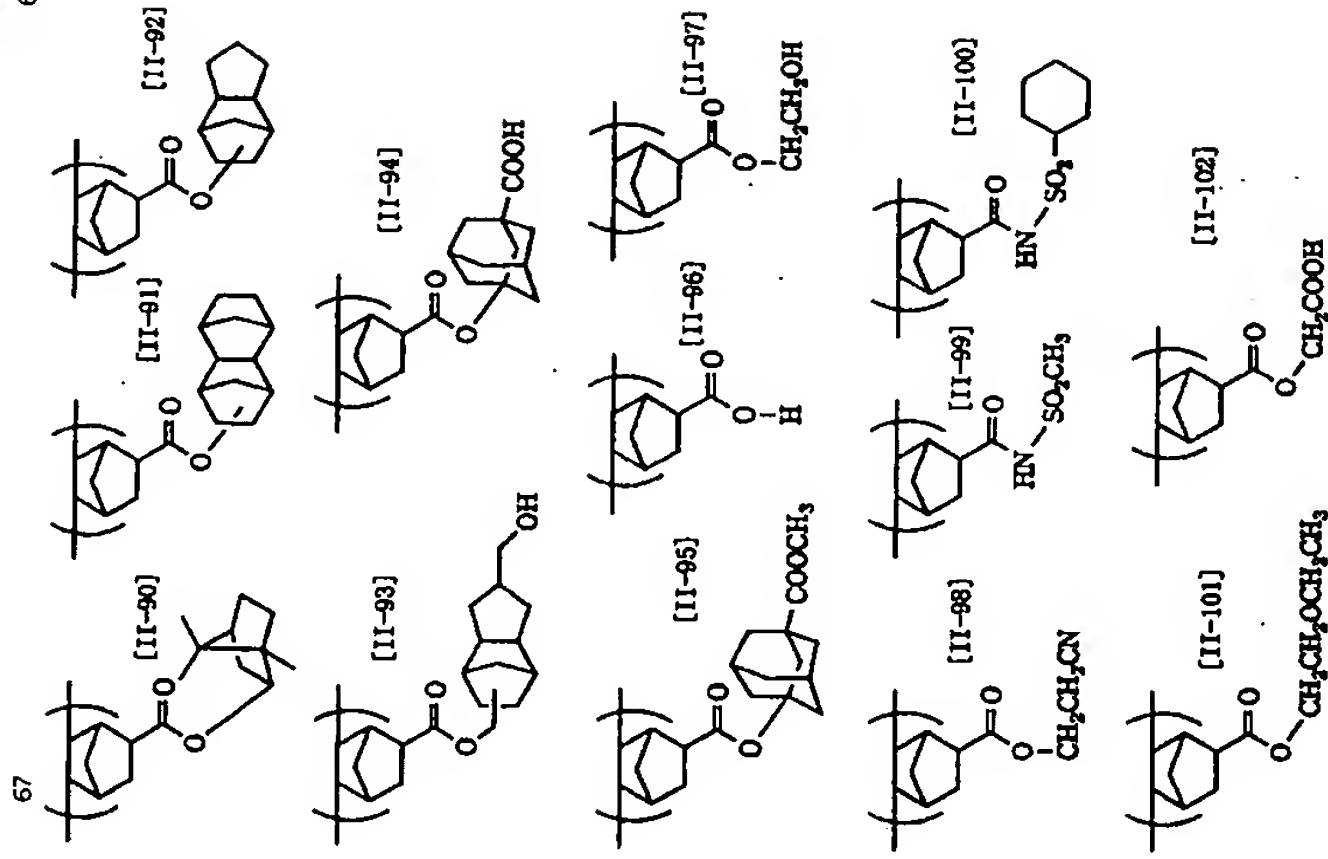
(化42)

(34)



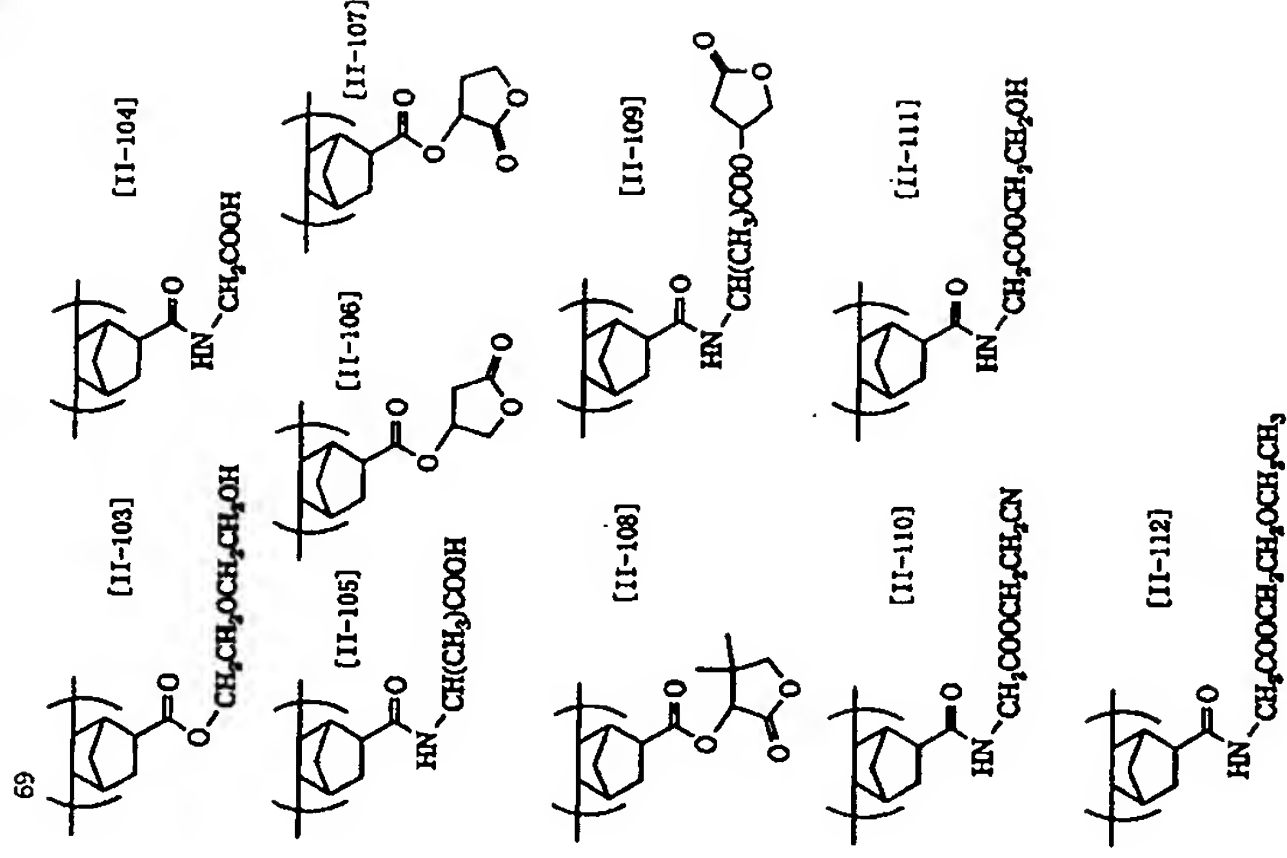
[0099]

(化43)



[0100]

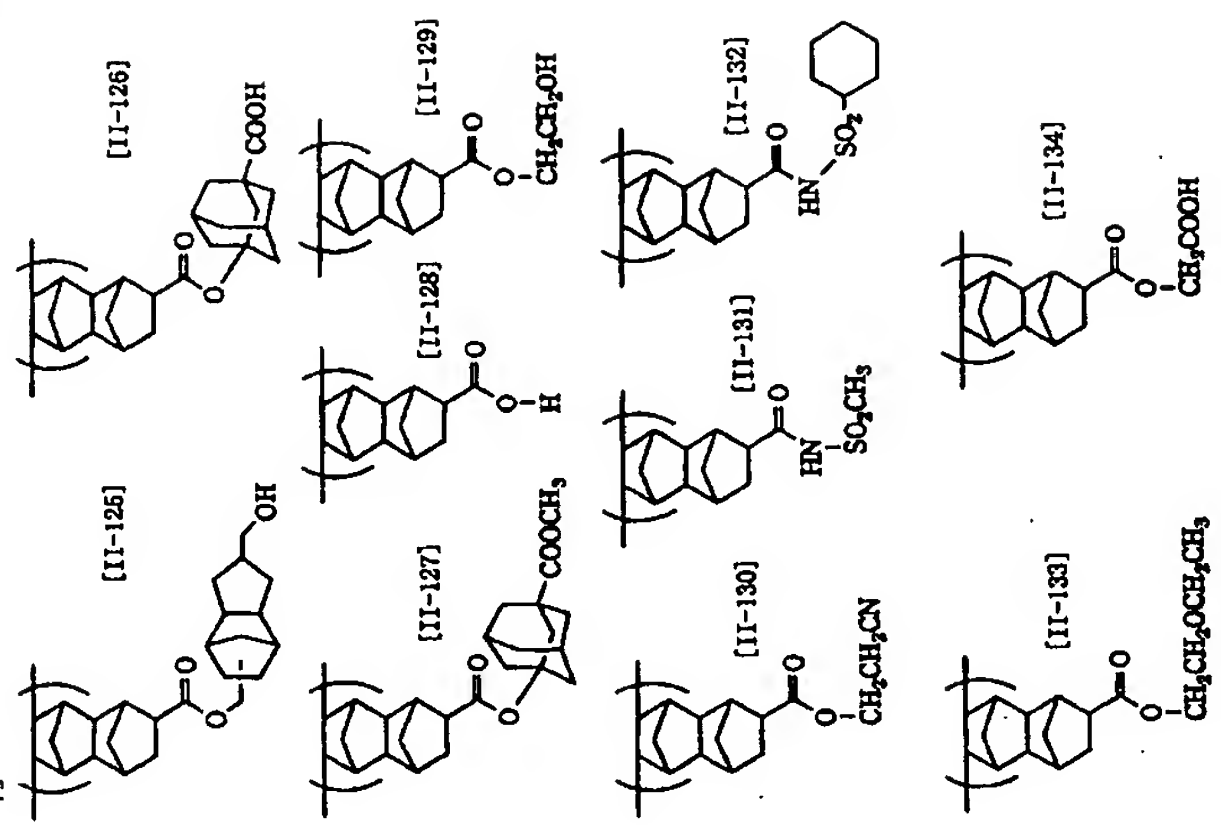
[化44]



[0101]

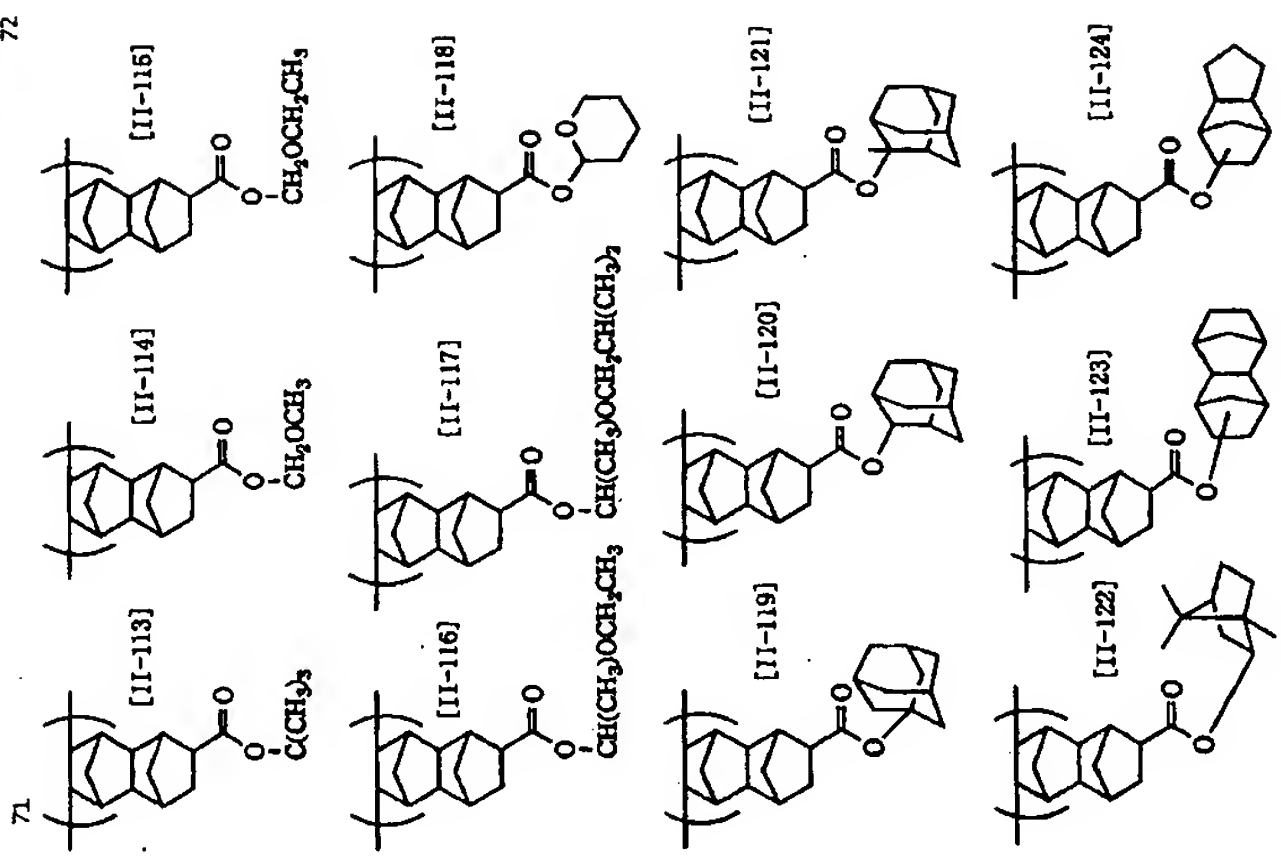
[化45]

(38)



[化47]

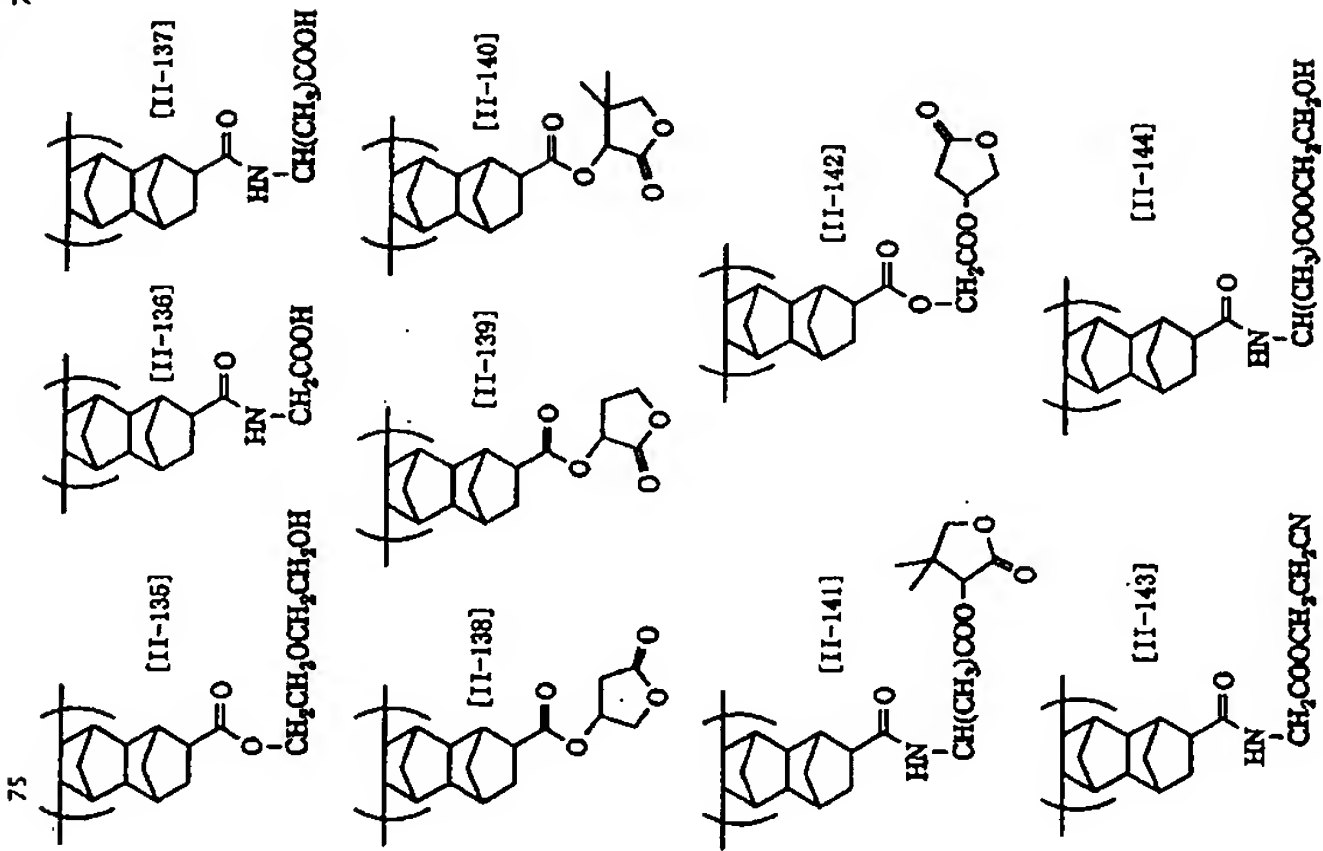
(37)



[化46]

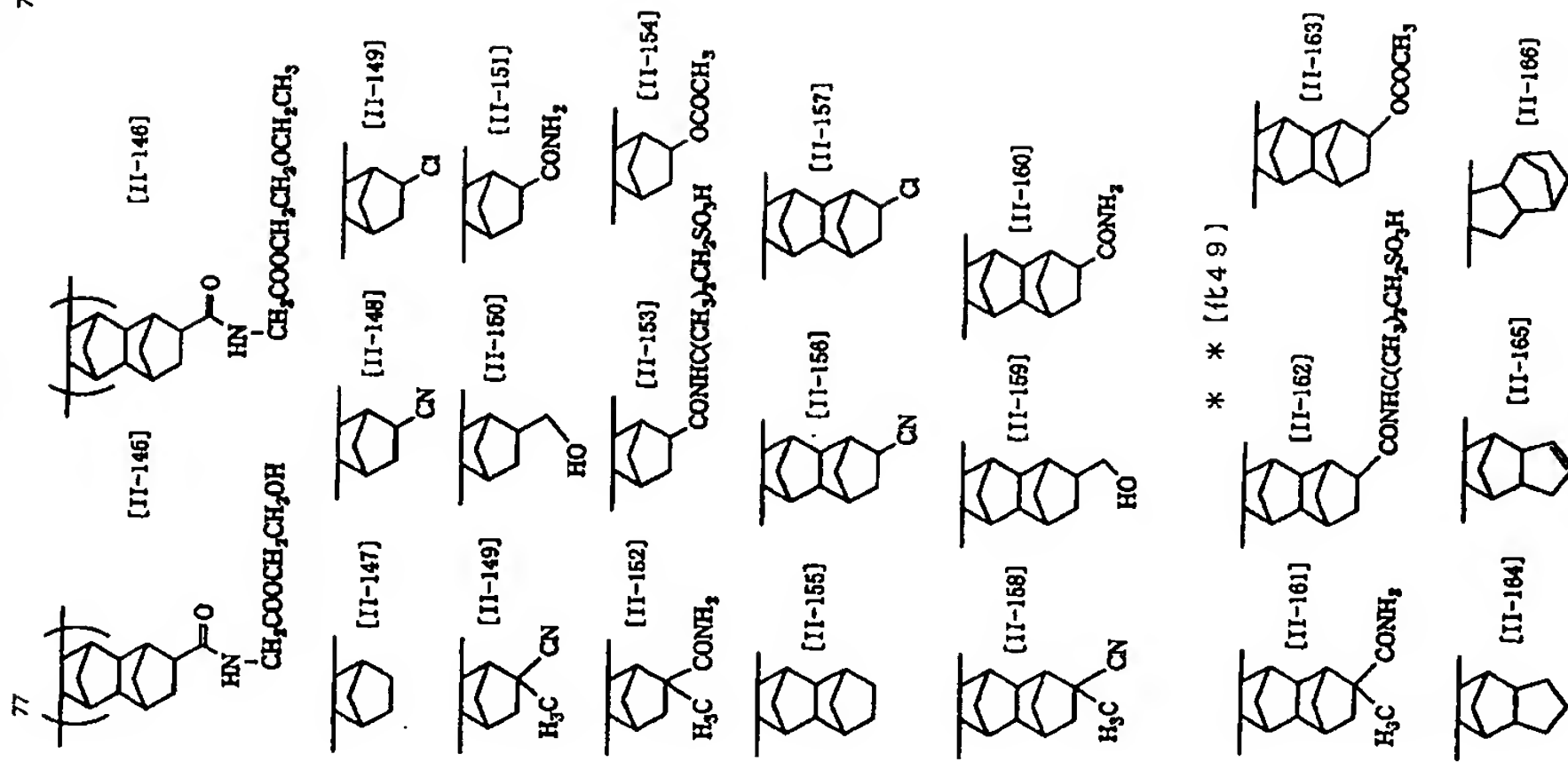
[0103]

[0102]



[0104]

[化48]



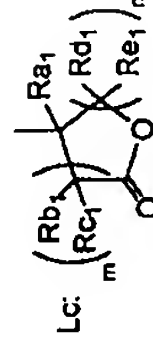
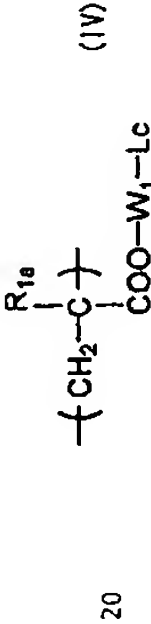
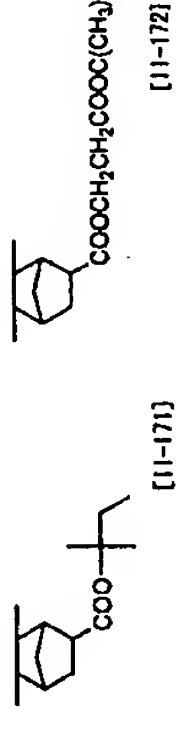
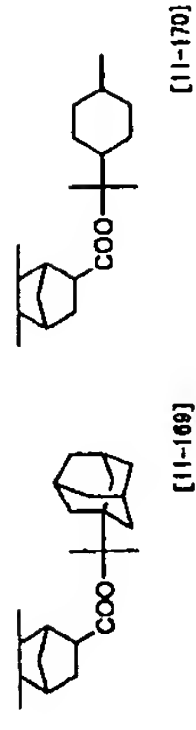
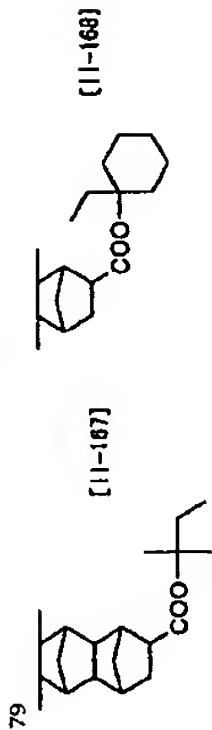
[0105]

* * [化49]

[0106]

[化50]

(41)



【0110】一般式 (IV) 中、R_{1a}は、水素原子又はメ
チル基を表す。W₁は、単結合、アルキレン基、エーテ
ル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基より
なる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み
合わせを表す。R_{a1}、R_{b1}、R_{c1}、R_{d1}、R_{e1}は
各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を
表す。m、nは各々独立に0～3の整数を表し、m+n
は、2以上6以下である。

【0111】R_{a1}、R_{e1}の炭素数1～4のアルキル基
としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロ
ピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル
基、tert-ブチル基等が挙げることができる。

【0112】一般式 (IV) において、W₁のアルキレン
基としては、下記式で表される基を挙げることができ
る。

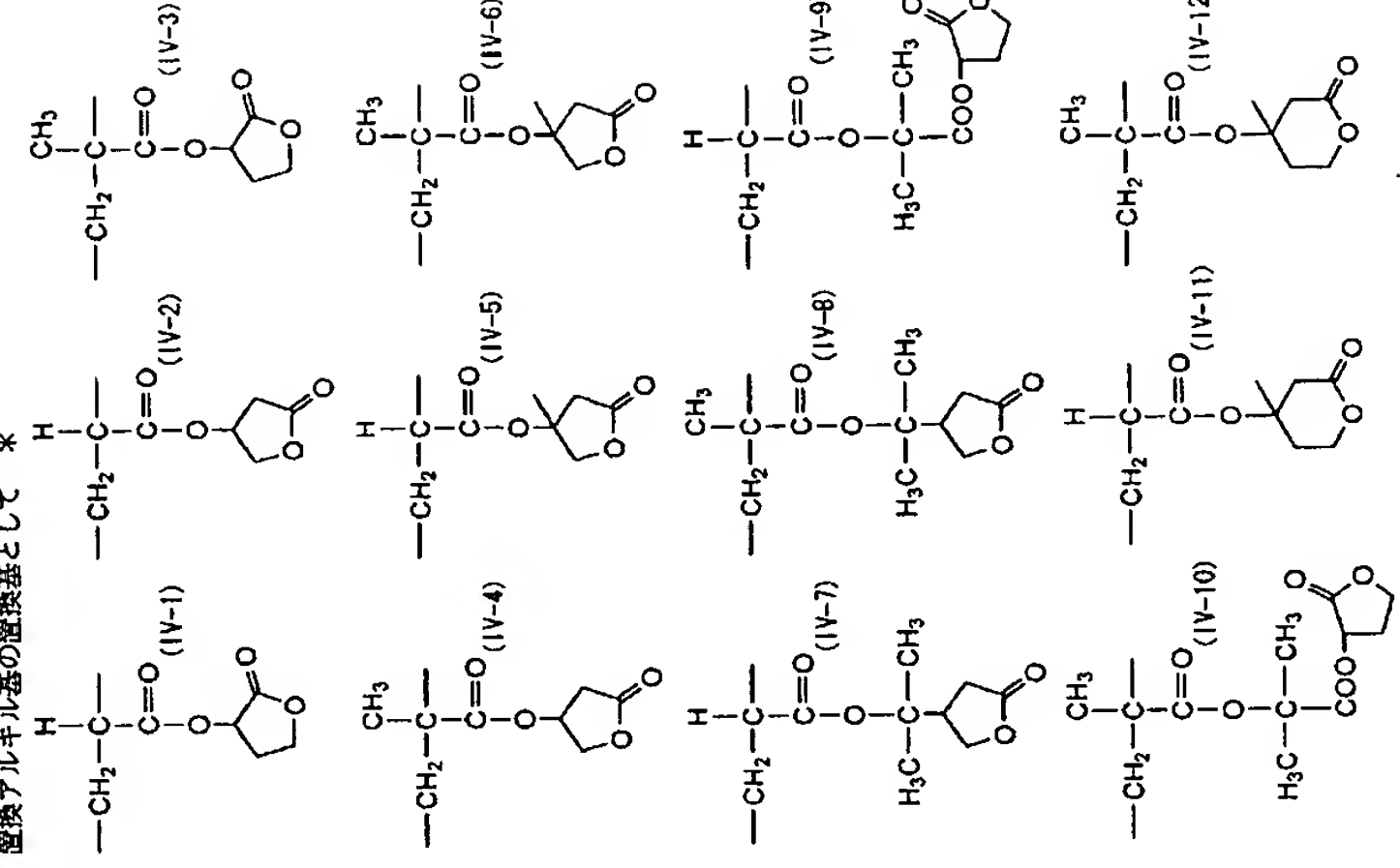
—[C(R_f)(R_g)]r₁—
上記式中、R_f、R_gは、水素原子、アルキル基、置換
アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表
し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基と
しては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピ
ル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好
ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピ
ル基から選択される。置換アルキル基の置換基として
は、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げること

(42)

81
ができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキ
シ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のもの
を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素
原子、臭素原子、フッ素原子、水素原子等を挙げること
ができる。r₁は1～10の整数である。

【0113】上記アルキル基における更なる置換基とし
ては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、ア
ルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、ア
ルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、ア
ルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここで
アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル
基、イソプロピル基、ブチル基、シクロブチル基、シ
クロペンチル基等の低級アルキル基を
挙げることができる。置換アルキル基の置換基として *

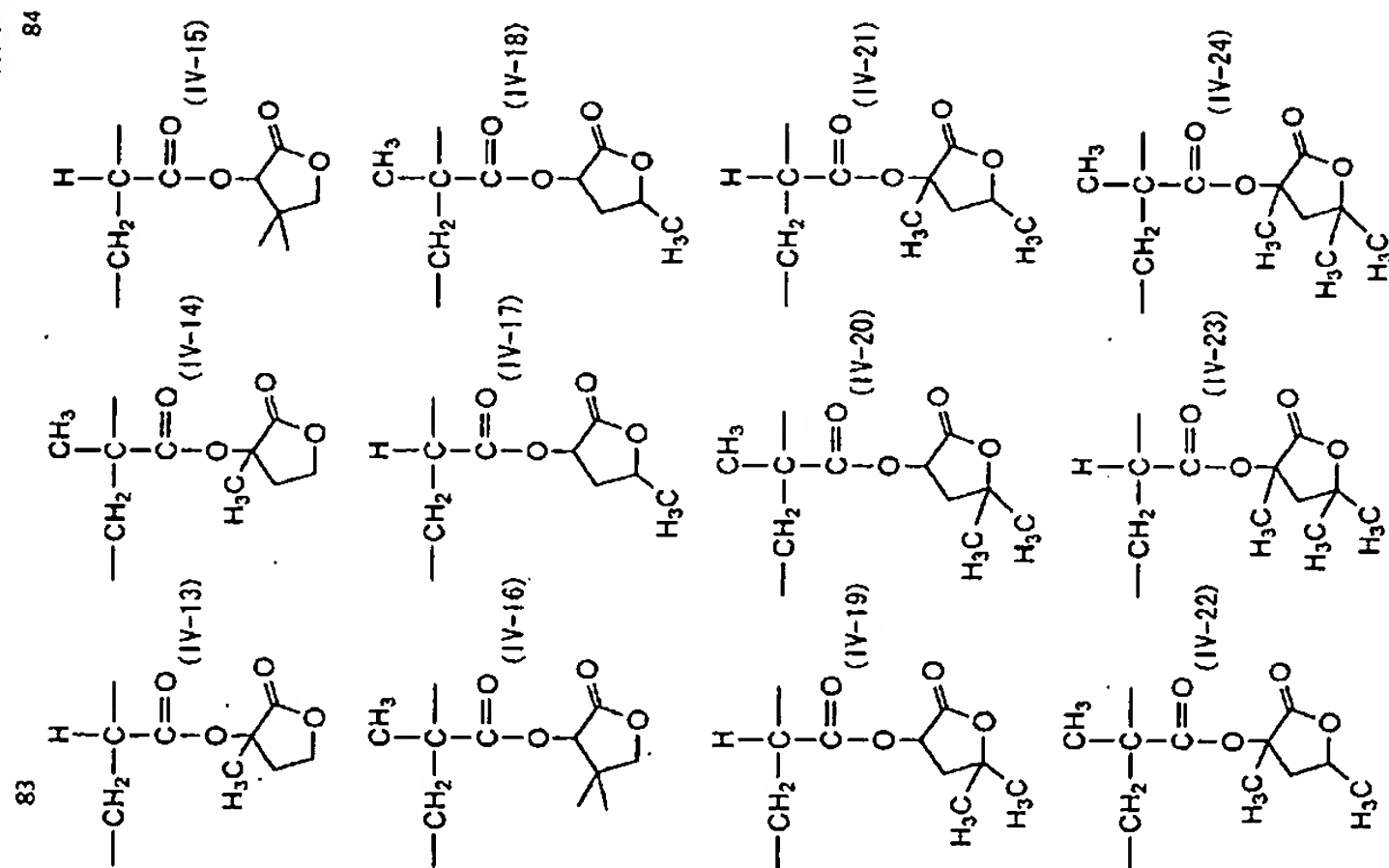
82
【0114】以下、一般式 (IV) で示される繰り返し構
造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに
限定されるものではない。
【0115】
【化53】



【0116】

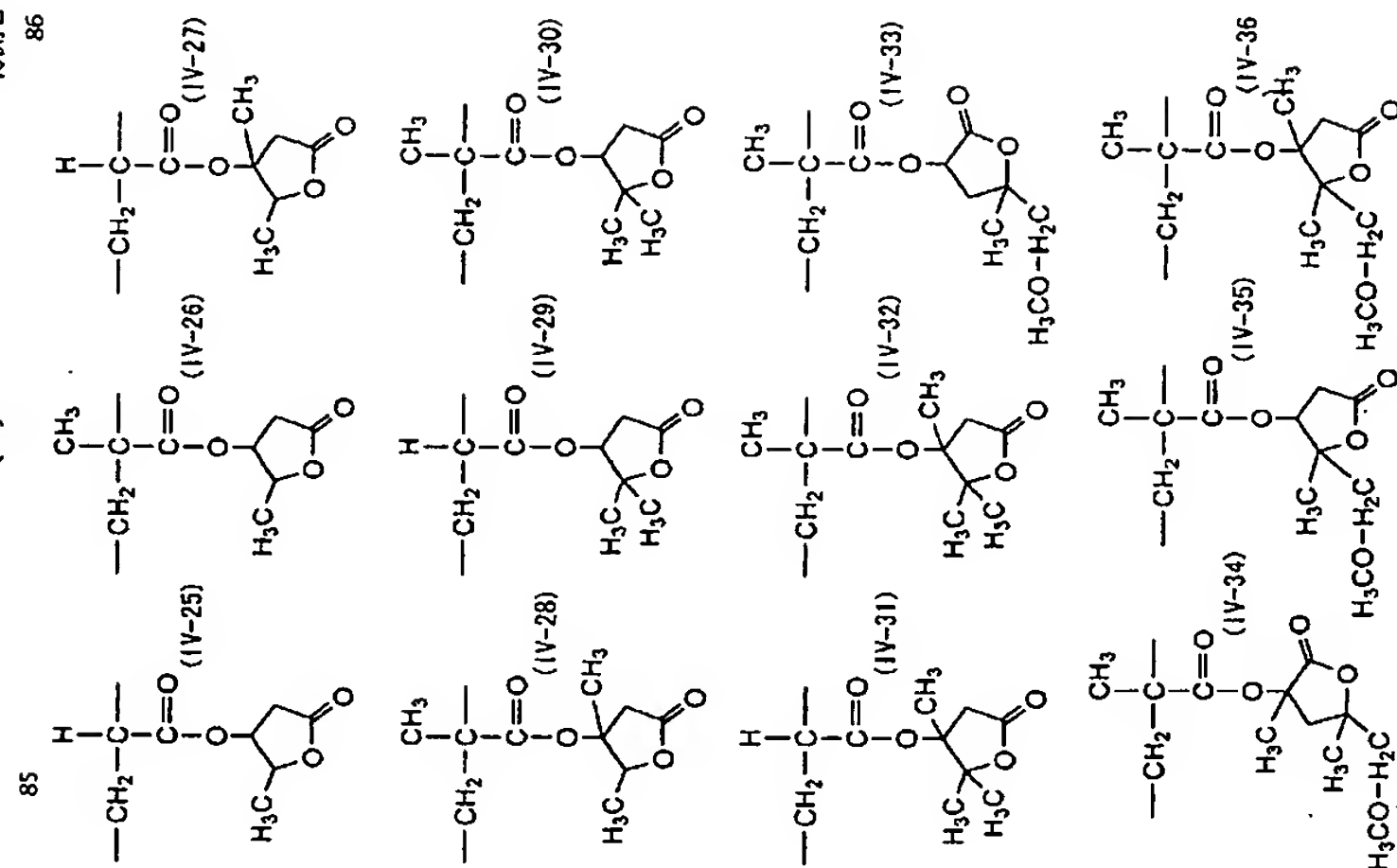
【化54】

(43)



[化55]

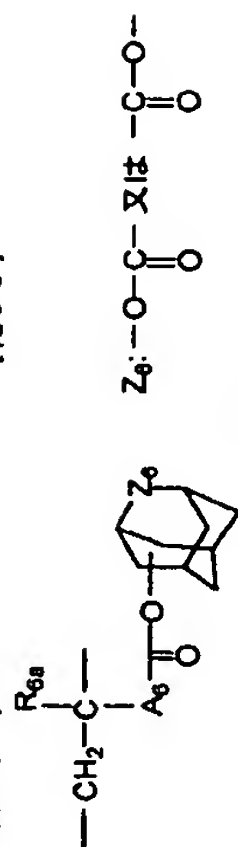
(44)



【0118】上記一般式(IV)の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から(IV-17)～(IV-36)が好ましい。更に一般式(IV)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

【0119】また、本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式(VI)で表される繰り返し単位を含有することができる。

【化56】



【0121】一般式(VI)において、A₆は単結合、アールキレン基、シクロアールキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選ばれる単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。R_{6a}は水素原子、炭素数1～4のアールキレン基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。【0122】一般式(VI)において、A₆のアールキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

50 - (C(R_nf)(R_{ng}))r -

子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1~5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1~4)、カルボキシシル基、水酸基、アルキルスルホニルフェニル基(-CONHSO₂CH₃等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)等で置換されているもよい。

〔0124〕一般式(VI)において、A₁に結合しているエステル基の酸素原子は、Z₁を含む橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

〔0125〕以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

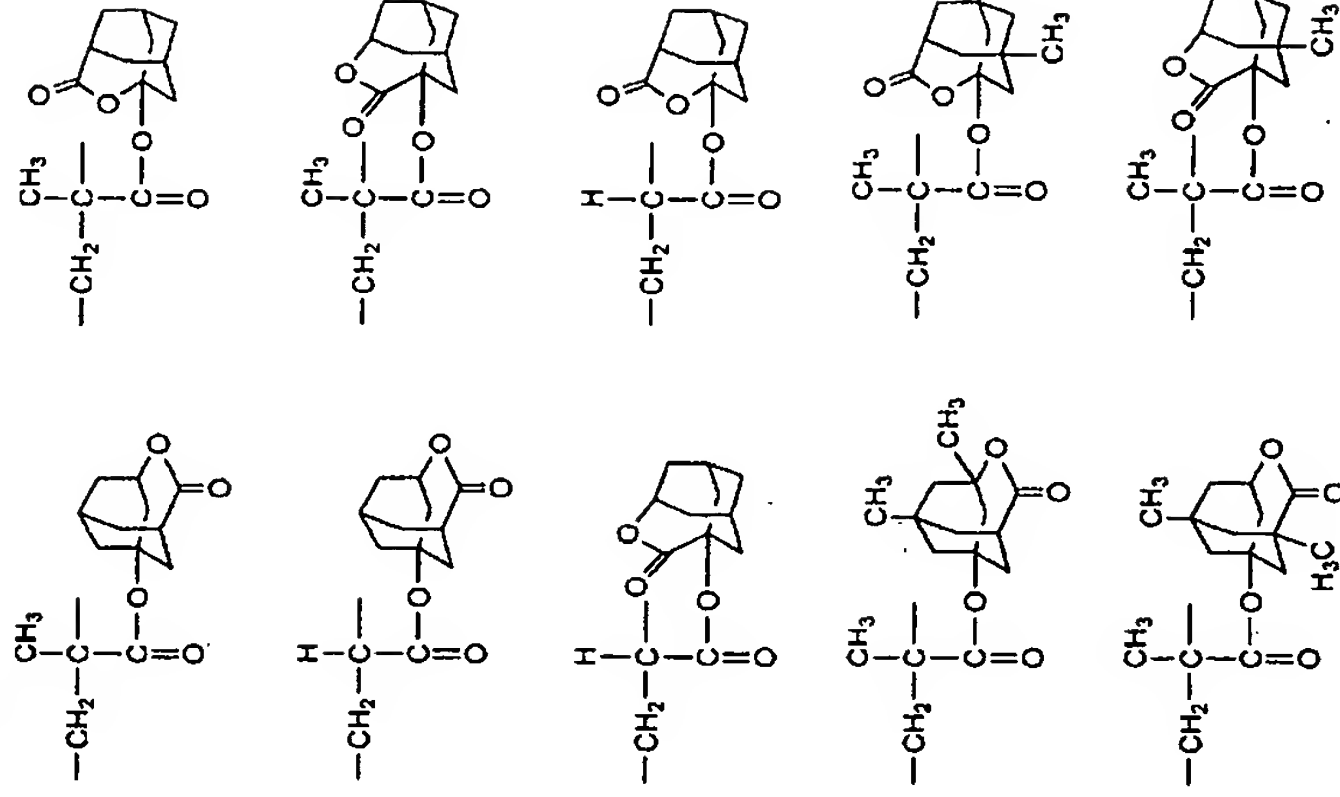
〔0126〕
〔化57〕

(45)

上記式中、Rn f、Rngは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のもの、塩素原子、フッ素原子、水素原子、水素原子等を挙げることができ、rは1~10の整数である。一般式(VI)において、A₁のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができ、

〔0123〕Z₁を含む橋式脂環式環は、置換基を有しているもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原

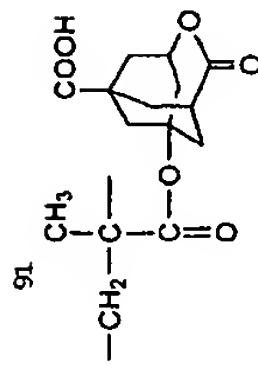
(46)



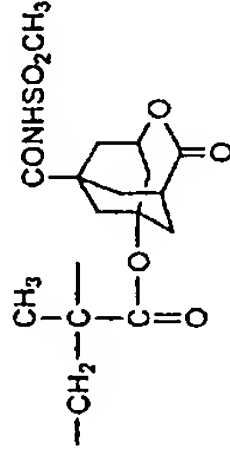
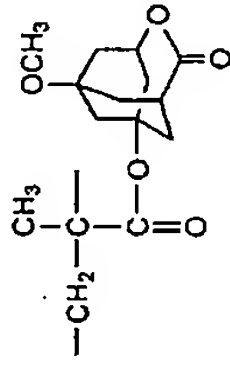
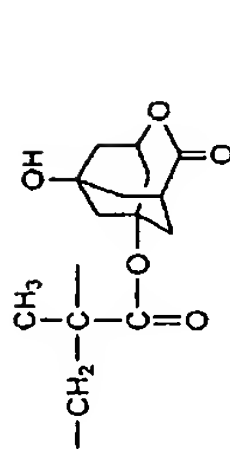
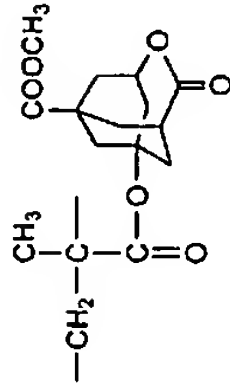
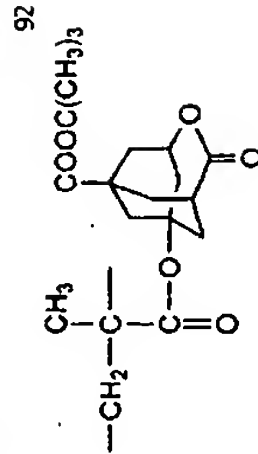
〔0127〕

〔化58〕

91



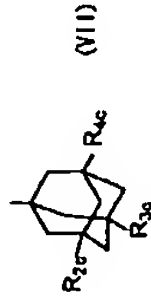
92



【0128】更に、下記一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0129】

【化59】



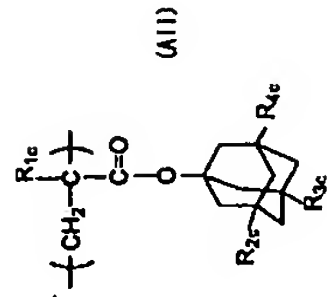
【0130】一般式 (VII) 中、 R_1 、 c 、 R_2 、 d は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 R_1 、 c 、 R_2 、 d のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0131】一般式 (VII) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0132】一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の R_{11} 、 c 、 R_{12} のうち少なくとも1つが上記一般式 (VII) で表される基を有するもの (例えば -COO R_1 の R_1 が一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

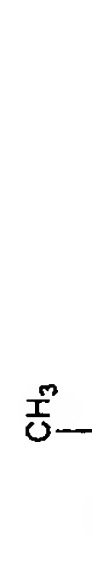
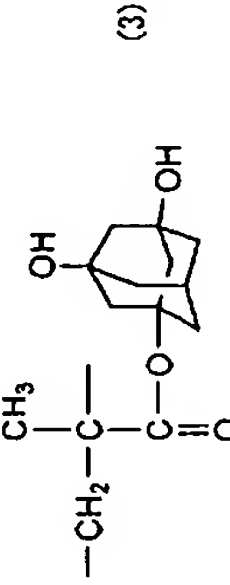
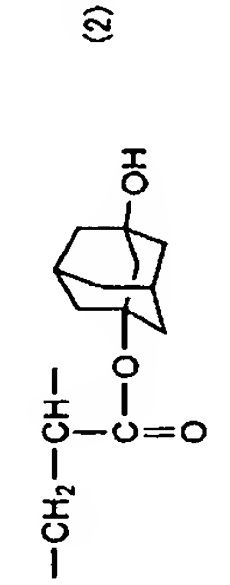
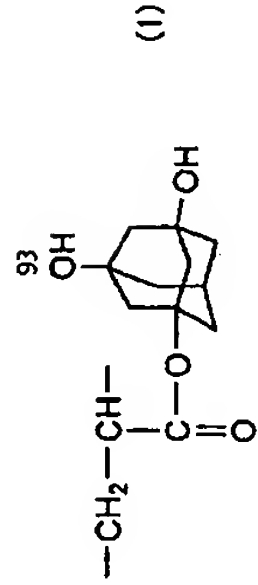
【0133】

【化60】



50

93



【0137】更に、下記一般式 (VIII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0138】

【化62】



【0139】一般式 (VIII) 中、 Z_1 は、-O-又は -N(R_{11})-を表す。ここで R_{11} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は -OSO $_2$ - R_{11} を表す。 R_{11} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樹脂残基を表す。

【0140】上記一般式 (VIII) に於いて、 Z_2 は、-O-又は -N(R_{11})-を表す。ここで R_{11} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は -OSO $_2$ - R_{11} を表す。 R_{11} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樹脂残基を表す。

【0141】上記 R_{11} 及び R_{12} におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。上記 R_{11} 及び R_{12} におけるハロアルキル基

94

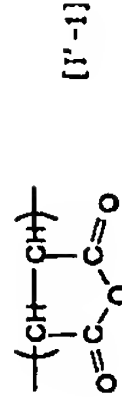
としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロプロピル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記 R_{11} におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【0142】 R_{11} 及び R_{12} としてのアルキル基及びハロアルキル基、 R_{11} としてのシクロアルキル基又は樹脂残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、碘素原子)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数1~4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アシル基 (好ましくは炭素数2~5、例えば、ホルミル基、アセチル基等)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数2~5、例えばアセトキシ基)、アール基 (好ましくは炭素数6~14、例えばフェニル基) 等を挙げることができる。

【0143】上記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位の具体例として次の [I'-1] ~ [I'-7] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0144】

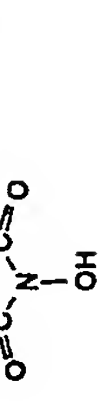
【化63】



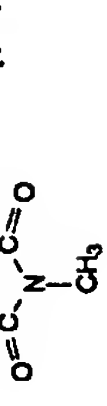
[I'-2]



[I'-3]



[I'-4]



【0145】

【化64】

【0161】また、上記更なる共重合成分の単量体に基
づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジ
ストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般
的に、上記一般式（V-1）～（V-4）のいずれかで表
される基を有する繰り返し単位と上記一般式（p1）～
（pV1）で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有
する繰り返し構造単位と上記一般式（II）で表される繰
り返し単位の合計した総モル数に対して99モル%以下
が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好
ましくは80モル%以下である。

【0162】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従
って（例えばラジカル重合）合成することができる。例
えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括で
あるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応
じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキ
サン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメ
チルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケ
トン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後
述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ
ーとした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で
一とすると本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均
質にする。必要に応じて、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始
剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。
所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応
終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法
で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%
以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好まし
くは40重量%以上である。反応温度は10℃～150
℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好まし
くは50～100℃である。

【0163】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、G
PC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは
1,000～200,000である。重量平均分子量が
1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣
化が見られるため余り好ましくなく、200,000を
越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるた
め製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じ
る。

【0164】本発明のポジ型レジスト組成物において、
本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、
全レジスト固形分中40～99、99重量%が好まし
く、より好ましくは50～99、97重量%である。
【0165】（2）（B）活性光線又は放射線の照射に
より酸を発生する化合物（以下、（B）成分又は酸発生
剤ともいう）

本発明で用いられる酸発生剤は、活性光線又は放射線の
照射により酸を発生する、トリアルシルスルフォニウム
塩、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物及
び芳香環を有さないスルホニウム塩の群から選択される
少なくとも2種含有する混合物である。

【0154】ビニルエステル類：ビニルブチレート、ビ
ニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビ
ニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプ
ロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルア
セテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシ
アセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテ
ート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘ
キシルカルボキシレート等。

【0155】イタコン酸ジアルキル類：イタコン酸ジメ
チル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フ
マル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエス
テル類；ジブチルマレート等。

【0156】その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレ
イン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニ
トリル、マレイロニトリル等。

【0157】その他にも、上記種々の繰り返し構造単位
に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽
和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0158】酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単
位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や露
光現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さ
らにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱
性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0159】本発明の酸分解性樹脂の好ましい態様とし
ては、以下のものが挙げられる。

（1）一般式（V-1）～（V-4）のいずれかで表さ
れる基を有する繰り返し単位と一般式（p1）～（pV
1）で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する
繰り返し単位を含有するもの（側鎖型）

（2）一般式（V-1）～（V-4）のいずれかで表さ
れる基を有する繰り返し単位と一般式（II）で表される
繰り返し単位を含有するもの（主鎖型）

但し、（2）においては例えば、更に以下のものが挙げ
られる。

（3）一般式（II）で表される繰り返し単位、無水マ
レイン酸誘導体及び一般式（V-1）～（V-4）のい
ずれかで表される基を有する繰り返し単位を有するもの
【0160】酸分解性樹脂中、一般式（V-1）～（V
-4）のいずれかで表される基を有する繰り返し単位の
含有量は、全繰り返し構造単位中2～50モル%が好ま
しく、より好ましくは5～40モル%、更に好ましくは
10～30モル%である。酸分解性樹脂中、一般式（p
1）～（pV1）で表される脂環式炭化水素を含む部分構
造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単
位中30～70モル%が好ましく、より好ましくは35
～65モル%、更に好ましくは40～60モル%であ
る。酸分解性樹脂中、一般式（II）で表される繰り返し
単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10～60モル
%が好ましく、より好ましくは15～55モル%、更に
好ましくは20～50モル%である。

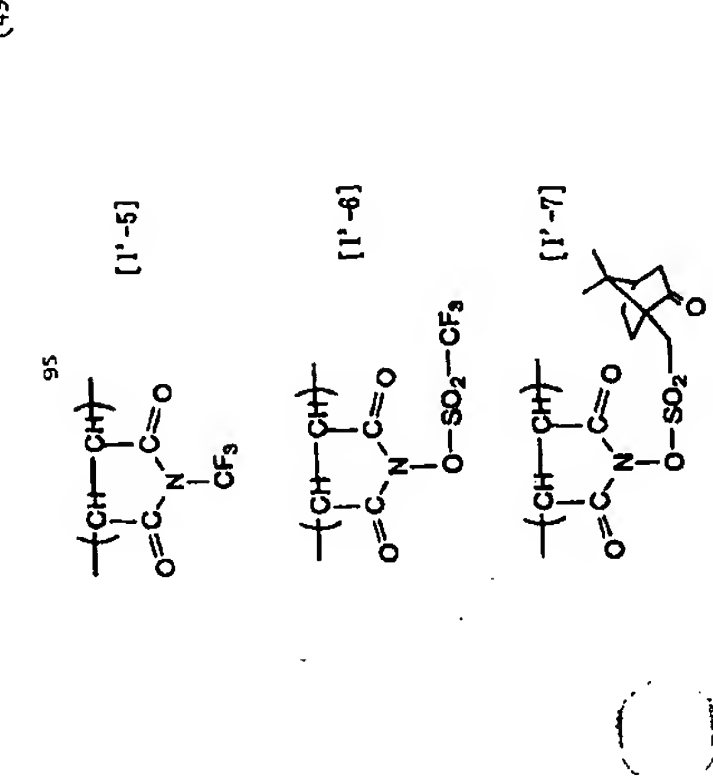
【0149】メタクリル酸エステル類（好ましくはアル
キル基の炭素数が1～10のアルキルメタアクリレー
ト）：メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、
プロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレー
ト、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、
シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレー
ト、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリ
レート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒ
ドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチ
ルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシ
プロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノ
メタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレ
ート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフ
リルメタクリレート等。

【0150】アクリルアミド類：アクリルアミド、N-
アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1
～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル
基、ブチル基、n-ブチル基、ヘプチル基、オクチル
基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等があ
る。）、N、N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル
基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エ
チル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、
シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-
N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチ
ル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0151】メタクリルアミド類：メタクリルアミド、
N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭
素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、n-
ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シ
クロヘキシル基等がある）、N、N-ジアルキルメタク
リルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル
基、ブチル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-
メチルメタクリルアミド等。

【0152】アリル化合物：アリルエステル類（例えば
酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラ
ウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸ア
リル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル
等）、アリルオキシエタノール等。

【0153】ビニルエステル類：アルキルビニルエーテ
ル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエ
ーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニル
エーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエ
チルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1
-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、
2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビ
ニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、
ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノ
エチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエ
ーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリ
ルビニルエーテル等。



【0148】（A）成分である酸分解性樹脂は、上記の
繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準
現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さら
にレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱
性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を
含有することができる。

【0147】このような繰り返し構造単位としては、下
記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることが
できるが、これらに限定されるものではない。これによ
り、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、（1）塗布
溶剤に対する溶解性、（2）製膜性（ガラス転移点）、
（3）アルカリ現像性、（4）露光部の基板への密着
力（可溶性基選択）、（5）未露光部の基板への密着
性、（6）ドライエッチング耐性、等の微調整が可能と
なる。このような単量体として、例えばアクリル酸エス
テル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、
メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテ
ル、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和
結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0148】具体的には、以下の単量体を挙げることが
できる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数
が1～10のアルキルアクリレート）：アクリル酸メチ
ル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル
酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチ
ルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-n-オ
クチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエ
チルアクリレート2,2-ジメチルヒドロキシプロピル
アクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、
トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリ
スリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、
メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレー
ト、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0166】活性光線又は放射線の照射により酸を発生するトリアリールスルホニウム塩とは、トリアリールスルホニウムをカチオンとする塩である。トリアリールスルホニウムカチオンのアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。トリアリールスルホニウムカチオンが有する3つのアリール基は同一であっても異なってもよい。

【0167】各アリール基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数4以上のアルキル基、炭素数4以上のアルコキシ基であり、最も好ましくは1-ブチル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は3つのアリール基のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

【0168】トリアリールスルホニウム塩のアニオンとしてはスルホン酸アニオンであり、好ましくは2位がフ

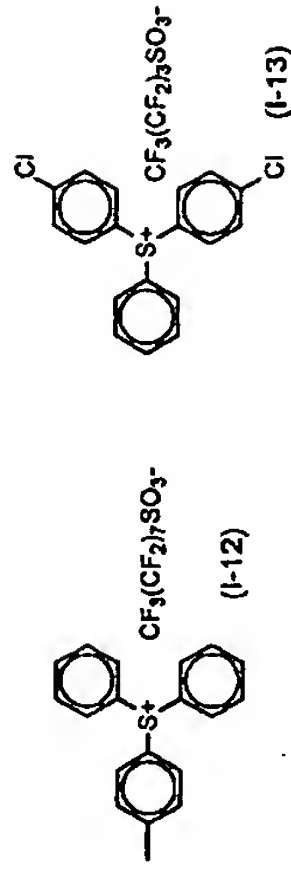
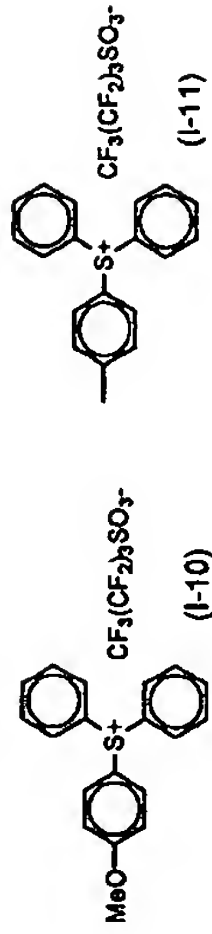
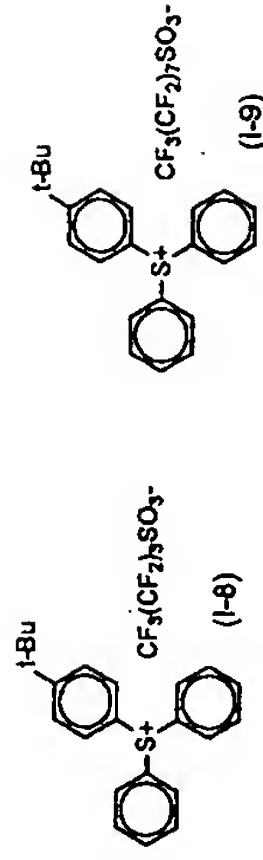
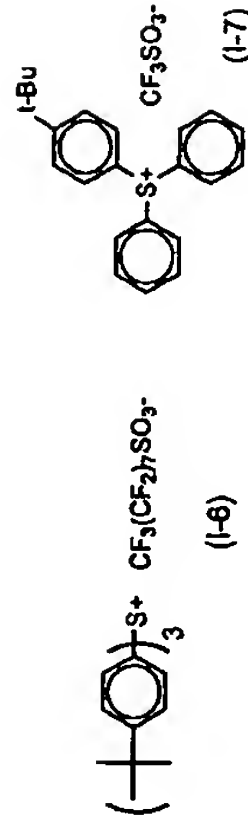
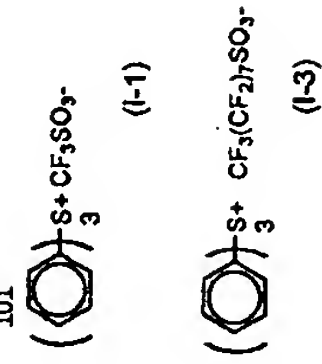
ッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生の拡散性が制御され解像力が向上する。

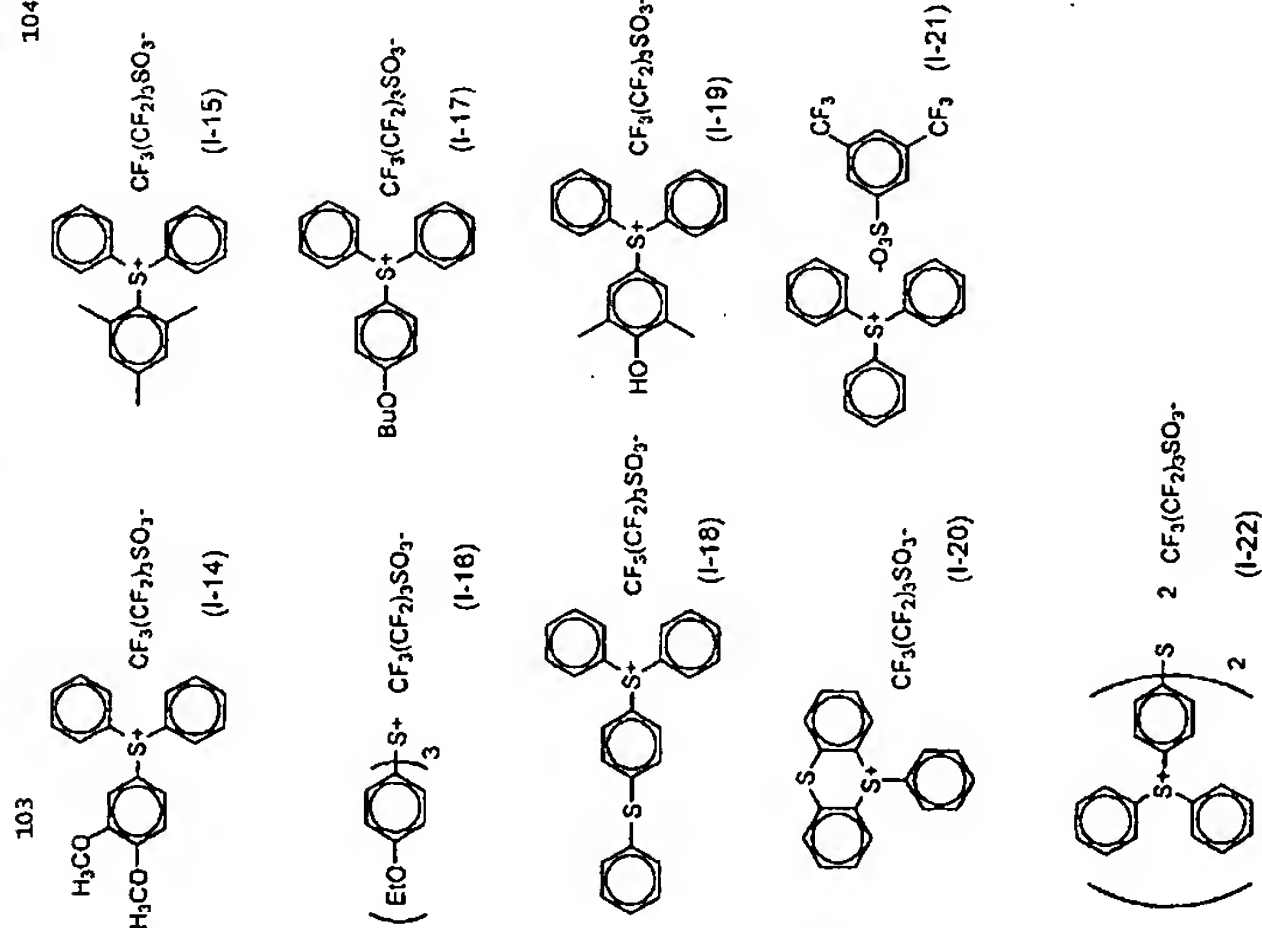
【0169】トリアリールスルホニウム構造は、-S-等の連結基により他のトリアリールスルホニウム構造と結合し複数のトリアリールスルホニウム構造を有してもよい。電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。

【0170】以下に、本発明で使用できるトリアリールスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0171】

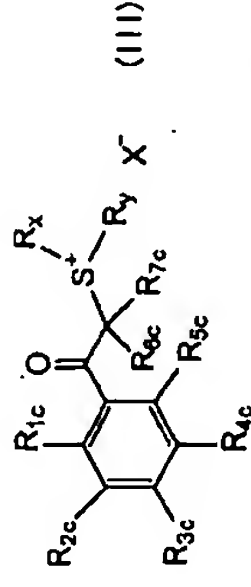
【化65】





【0173】活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物とは、例えば、以下の一般式(III)で表される化合物を挙げることができる。

【0174】
【化67】

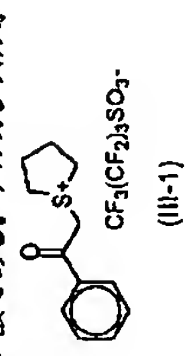


【0175】 $R_{1c} \sim R_{1e}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。 R_{1c} 及び R_{1e} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。 R_{2c} 及び R_{2e} は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、又はビニル基を表す。 $R_{3c} \sim R_{3e}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_{4c} と R_{4e} は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、置換原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいて更に好ましくは R_{1c} から R_{1e} の炭素数の和が2〜15で

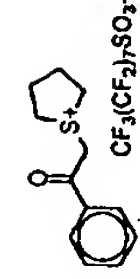
ある。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にバーティクルの発生が抑制される。

【0178】 R_{1c} 及び R_{1e} としてアルキル基について、 $R_{1c} \sim R_{1e}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリール基としては、例えば、炭素数6〜14のアリール基(例えば、フェニル基)を挙げることができる。 R_{2c} 及び R_{2e} としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{1e}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{1e}$ としてのアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができ、アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{1e}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。 R_{3c} 及び R_{3e} が結合して形成する基としては、ブチレン基、ベンチレン基等を挙げることができる。

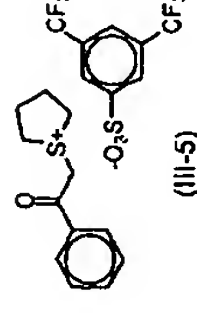
【0179】 X^- は、好ましくはスルホン酸アニオンであり、より好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、又は電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸である。アルカンスルホ*



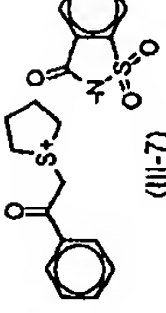
(III-1)



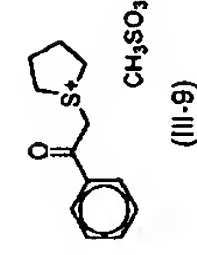
(III-3)



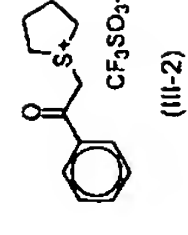
(III-5)



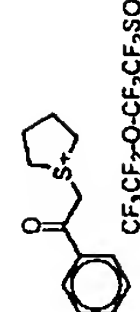
(III-7)



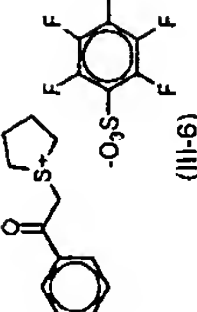
(III-9)



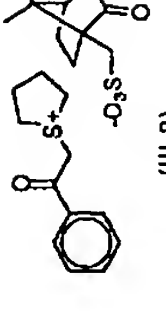
(III-2)



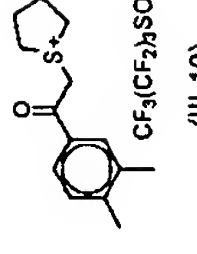
(III-4)



(III-6)



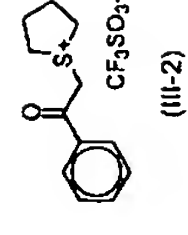
(III-8)



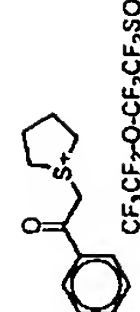
(III-10)

*スルホン酸アニオンのアルカン部分は、アルコキシ基(例えば炭素数1〜8)、パーフルオロアルコキシ基(例えば炭素数1〜8)等の置換基で置換されていてもよい。また、電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキニル基、アシル基等を挙げることができる。【0180】 X^- は、さらに好ましくは炭素数1〜8のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオンであり、より好ましくはパーフルオロオクタンスルホン酸アニオン、最も好ましくはパーフルオロデカンスルホン酸アニオン、トリフロメタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。【0181】以下に、本発明で使用できるフェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

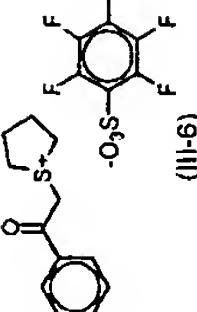
【0182】
【化68】



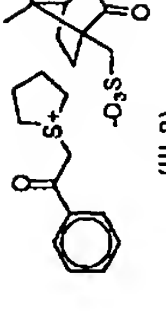
(III-2)



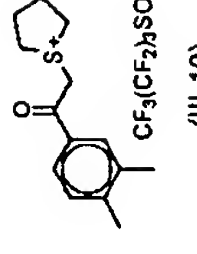
(III-4)



(III-6)



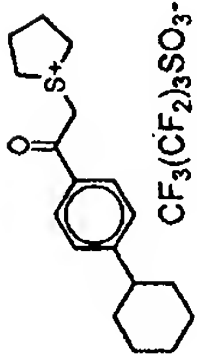
(III-8)



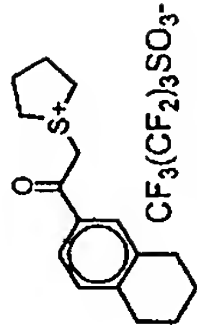
(III-10)

【0183】

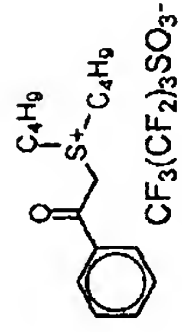
50 【化69】



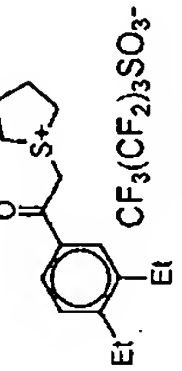
(III-11)



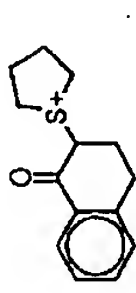
(III-12)



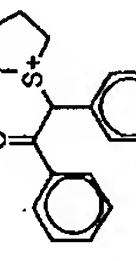
(III-13)



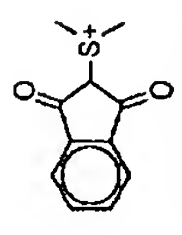
(III-14)



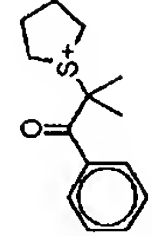
(III-15)



(III-16)



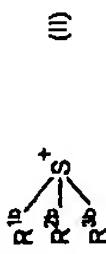
(III-17)



(III-18)

【0184】芳香環を有さないスルホニウム塩とは、次式(II)で表されるスルホニウムをカチオンとする塩である。

【0185】
【70】

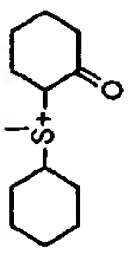


【0186】式中、R^{1a}~R¹ⁿは、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。R^{1a}~R¹ⁿとしての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1~30、好ましくは炭素数1~20である。R^{1a}~R¹ⁿは、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

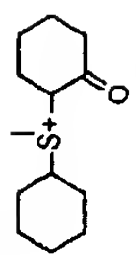
【0187】R^{1a}~R¹ⁿとしてのアルキル基は、直鎖、

チレン基)を挙げることができる。
【0189】光反応性の観点から、R^{1a}~R¹ⁿのうちいずれか1つが炭素-炭素2重結合、あるいは炭素-酸素2重結合を有する基が好ましい。芳香環を有さないスルホニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオンであり、好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1~8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタン酸アニオン、パーフロロオクタン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生成の拡散性が制御され解像力が向*

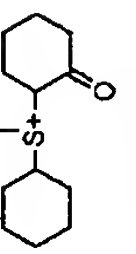
【0192】
【71】



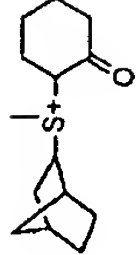
(II-1)



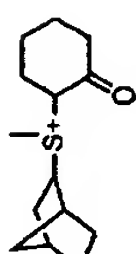
(II-2)



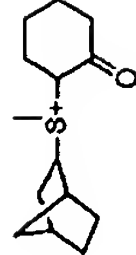
(II-3)



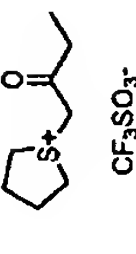
(II-4)



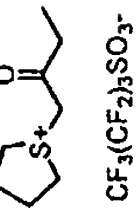
(II-5)



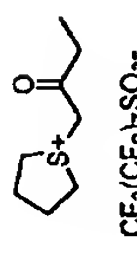
(II-6)



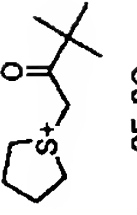
(II-7)



(II-8)



(II-9)



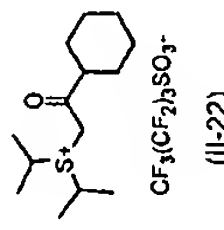
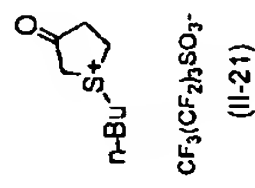
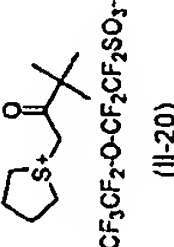
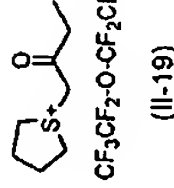
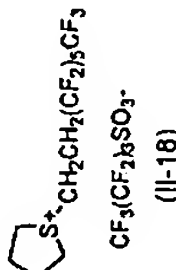
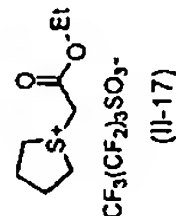
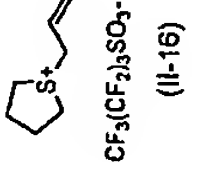
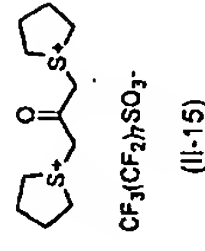
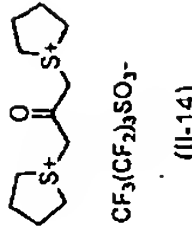
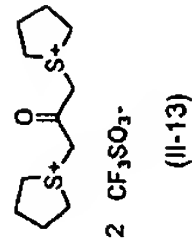
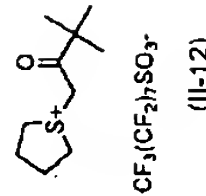
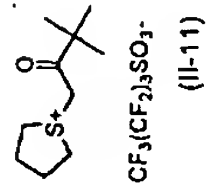
(II-10)

【0193】

【72】

112

111



【0194】本発明の組成物は、上記のトリアルール
フェニウム塩、フェナシルスルホニウム塩構造を有
する化合物及び芳香環を有さないスルホニウム塩の群か
ら選択される少なくとも2種を含有するが、以下の条件
を満足することが好ましい。

【0195】(1)トリアルールスルホニウム塩の添加
量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、0.1
重量%~4重量%、好ましくは0.5重量%~3.5重
量%、更に好ましくは1重量%~3重量%である。

(2)芳香環を有さないスルホニウム塩の添加量は、本
発明の組成物中の固形分を基準として、2重量%以上、
好ましくは2.5重量%~15重量%、更に好ましくは
3重量%~12重量%である。

(3)フェナシルスルホニウム塩の添加量は、本発明の

組成物中の固形分を基準として、1重量%以上、好まし
くは2重量%~12重量%、更に好ましくは3重量%~
8重量%含有する。

【0196】本発明において、(1)トリアルールスル
ホニウム塩（以下(1)の酸発生剤という）と(2)芳
香環を有さないスルホニウム塩（以下(2)の酸発生剤
という）を組合わせて使用する場合、2つの酸発生剤の
添加量の合計は、本発明の組成物中の固形分を基準とし
て、2.1重量%以上であり、好ましくは2.5重量%
~20重量%、更に好ましくは3~15重量%である。

上記(1)の酸発生剤と(2)の酸発生剤の使用重量比
率(1):(2)は、3:97~80:20が好ま
しく、より好ましくは5:95~75:25であり、更
に好ましくは8:92~60:40である。

114

113

【0197】本発明において、(1)の酸発生剤と
(3)フェナシルスルホニウム塩（以下(3)の酸発生
剤という）を組合わせて使用する場合、2つの酸発生剤
の添加量の合計は、本発明の組成物中の固形分を基準と
して、1.1重量%以上であり、好ましくは1.5重量
%~12重量%、更に好ましくは3~10重量%であ
る。上記(1)の酸発生剤と(3)の酸発生剤の使用重
量比率(1):(3)は、90:10~15:85
が好ましく、より好ましくは85:15~20:80で
あり、更に好ましくは80:20~25:75である。
この使用重量比率の範囲を外れると、サイドロープマ
ージンに影響を及ぼすことがある。

【0198】本発明において、(2)の酸発生剤と
(3)の酸発生剤を組合わせて使用する場合、2つの酸
発生剤の添加量の合計は、本発明の組成物中の固形分を
基準として、3重量%以上であり、好ましくは4.5重
量%~20重量%、更に好ましくは8~15重量%であ
る。上記(2)の酸発生剤と(3)の酸発生剤の使用重
量比率(2):(3)は、3:97~90:10が
好ましく、より好ましくは5:95~80:20であ
り、更に好ましくは8:92~70:30である。

【0199】本発明において、(1)の酸発生剤と
(2)の酸発生剤及び(3)の酸発生剤を組合わせて使
用する場合、3つの酸発生剤の添加量の合計は、本発明
の組成物中の固形分を基準として、1.8重量%以上で
あり、好ましくは2重量%~20重量%、更に好まし
くは3~15重量%である。

【0200】(B)成分以外の併用しうる酸発生化合物
本発明においては、成分(B)以外に、活性光線又は放
射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用し
てもよい。本発明の成分(B)と併用しうる光酸発生剤
の使用量は、モル比(成分(B)/その他の酸発生剤)
で、通常100/0~20/80、好ましくは100/
0~40/60、更に好ましくは100/0~50/5*

*0である。そのような併用可能な光酸発生剤としては、
光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始
剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレ
ジスト等を使用されている活性光線又は放射線の照射に
より酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適
宜に選択して使用することができる。

【0201】たとえば、ジアソニウム塩、アンモニウム
塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム
塩、セレンニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、
有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、
ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノ
スルフォネート等によって代表される光分解してスルホン酸を
発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができ
る。

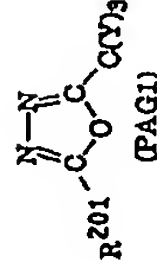
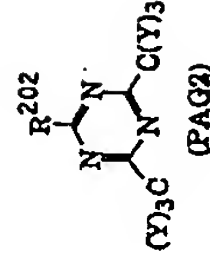
【0202】また、これらの活性光線又は放射線の照射
により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主
鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,
849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、
特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-1460
38号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開
昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができ
る。

【0203】さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許
第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も
使用することができる。

【0204】上記併用可能な活性光線又は放射線の照射
により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に
用いられるものについて以下に説明する。

(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG
1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG
2)で表されるS-トリアジン誘導体。

(0205)
(化73)



れるものではない。
(0207)
(化74)

【0206】式中、R¹⁰¹は置換もしくは未置換のアリ
ール基、アルケニル基、R¹⁰²は置換もしくは未置換の
アリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₂、
をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的に
は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定さ
50

115

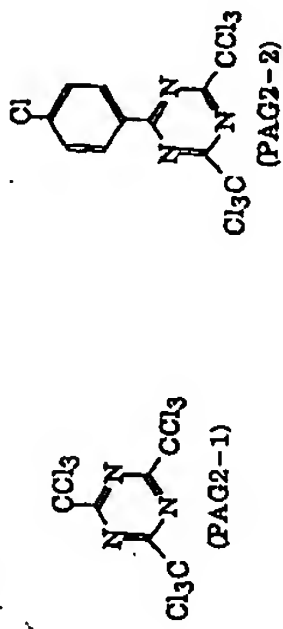


(PAG1-1)

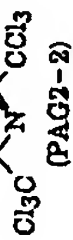


(PAG1-2)

[0208]
[化75]



(PAG2-1)



(PAG2-2)

[0209] (2) 下記的一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

[0210]

[化76]



(PAG3)

(PAG4)

[0211] ここで式Ar¹、Ar²は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基とし*



(PAG3-1)



(PAG3-2)



(PAG3-3)

[0217]

[化78]

116

*では、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

[0212] R¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰³、R¹⁰⁴は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示し、少なくとも1個は置換もしくは未置換のアルキル基であり、少なくとも1個は置換もしくは未置換のアルキル基である。アリール基としては、好ましくは、炭素数6〜14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは、炭素数1〜8のアルコキシ基、炭素数1〜8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1〜8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

[0213] Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンルスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

[0214] またR¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰³、R¹⁰⁴のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

[0215] 具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0216]

[化77]



(PAG3-1)



(PAG3-2)

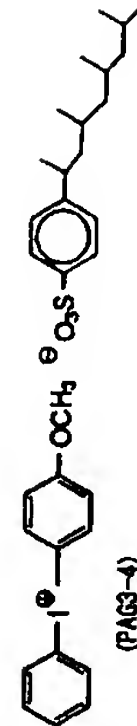


(PAG3-3)

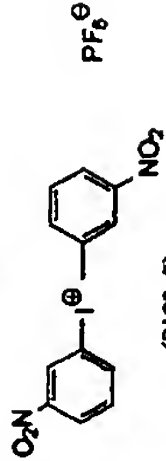
[0217]

[化78]

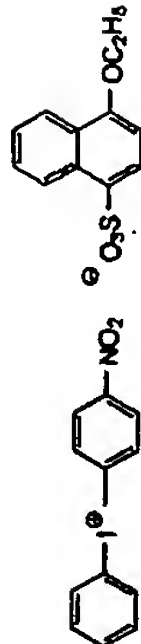
117



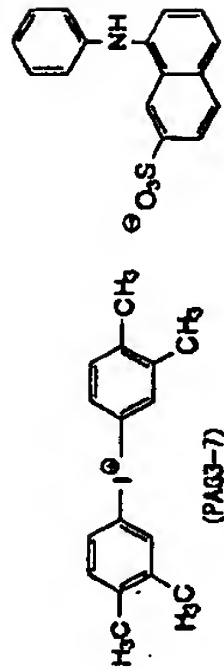
(PAG3-4)



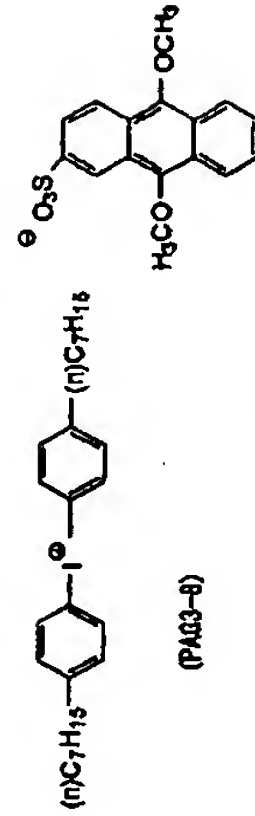
(PAG3-5)



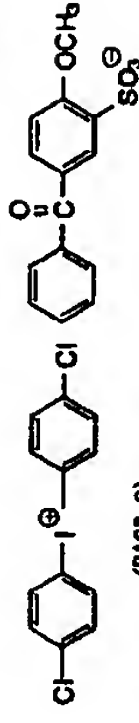
(PAG3-6)



(PAG3-7)



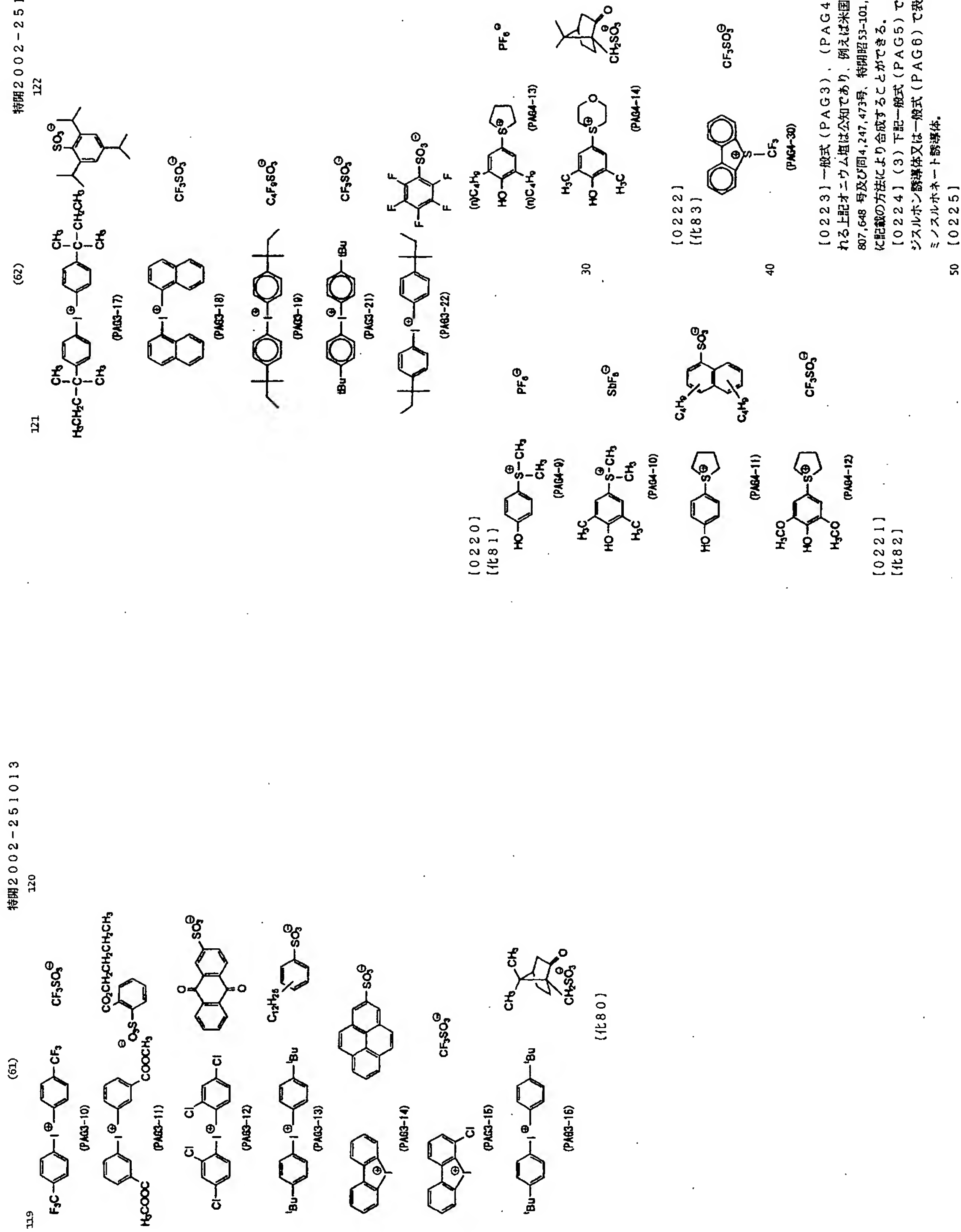
(PAG3-8)

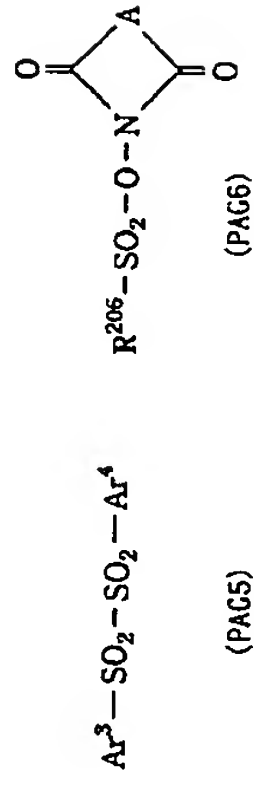
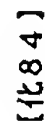


(PAG3-9)

[0218]

[化79]



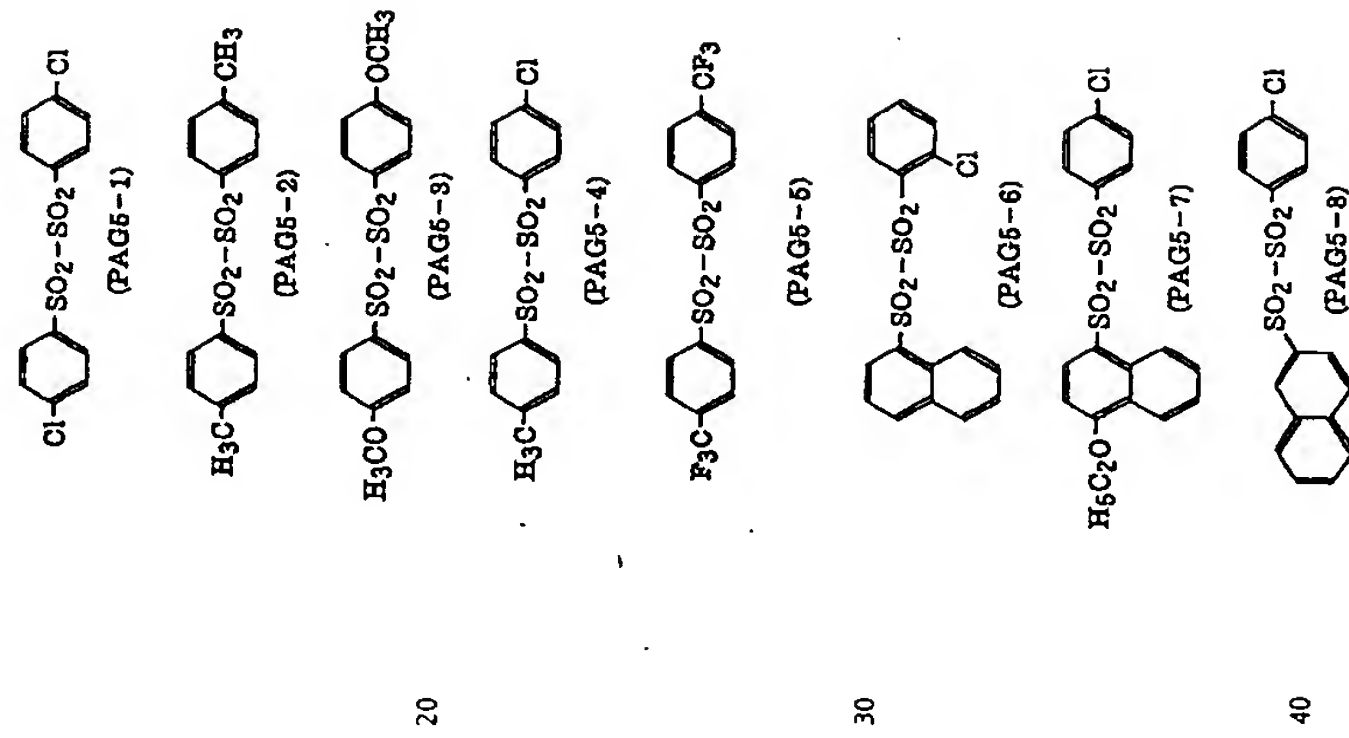


〔0226〕式中、 Ar' 、 Ar'' は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{100} は置換もしくは未置換のアリール基、アリール基を示す。 A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリール基を示す。

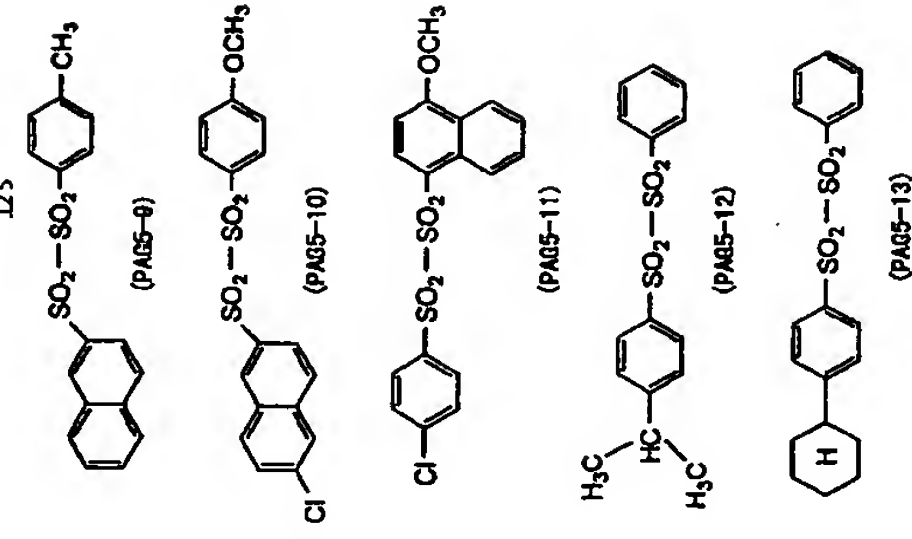
〔0227〕具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0228]

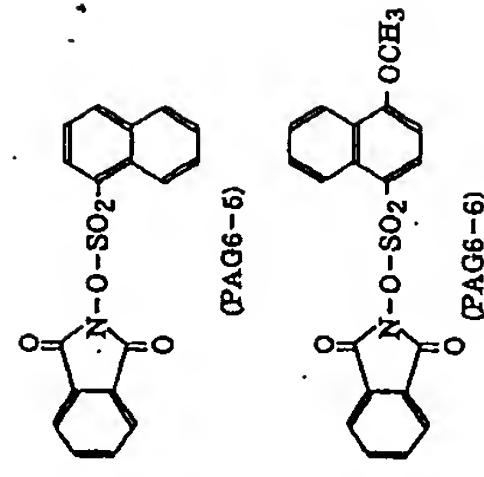
[587]



[0229]
[486]



[0230]
[487]

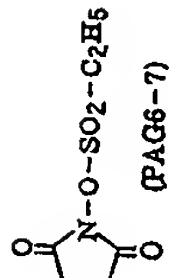


[0231]
[1188]

30

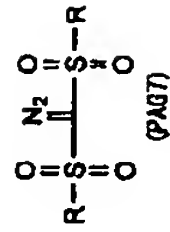
40

127

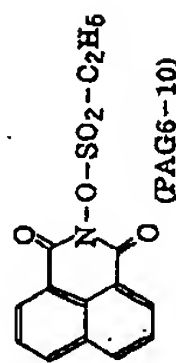
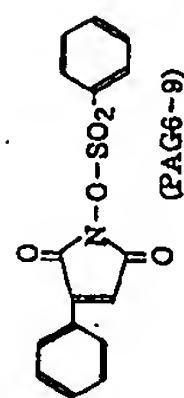


128

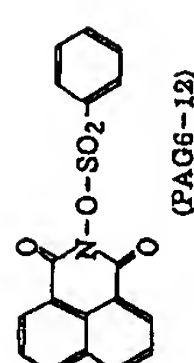
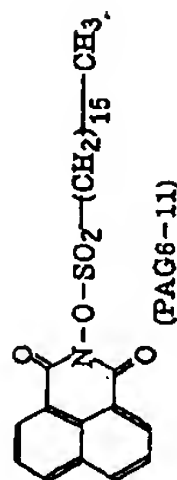
(0233) (4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾスルホン誘導体。
(0234)
(化90)



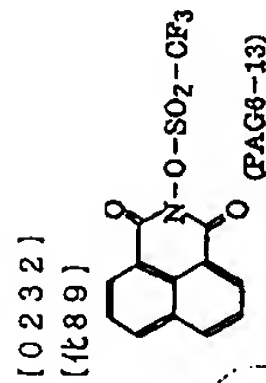
10 (0235) ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
(0236)
(化91)



20

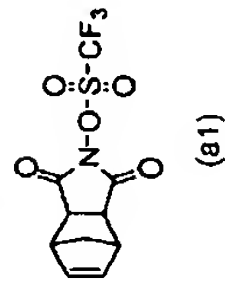


30

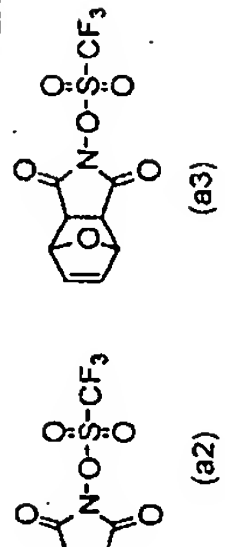


40 (0237) 本発明における、特に好ましい併用酸発生剤としては、次のものを挙げることができる。
(0238)
(化92)

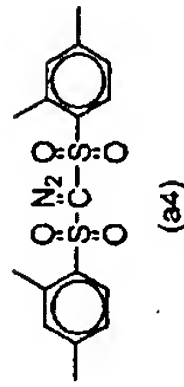
129



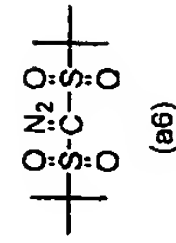
130



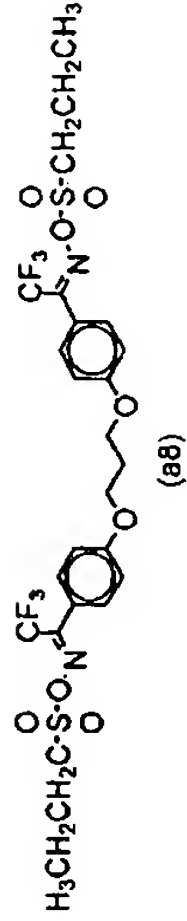
(a3)



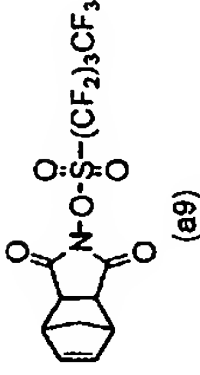
(a5)



(a7)



(a9)



(a10)

(0239) (3) (C) フッ素系及び又はシリコン系界面活性剤

本発明のポリジメチルシロキサン組成物には、好ましくはフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する。本発明のポリジメチルシロキサン組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポリジメチルシロキサン組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、ホールビッチ依存性が小さくなり、露光マージンが良好になる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

(0240) 使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップ(EF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラー(F430、431(住友スリーエム(株)製)、メガフック(F71、F73、F76、F78、F89、R08 (大日本インキ(株)製)、サーフロン(S-382、SC101、102、103、104、105、106 (旭硝子(株)製)、トロイゾル(S-366 (トロイケミカル(株)製)等フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマー(KP-341 (信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

(0241) 界面活性剤の配合量は、本発明の組成物の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

(0242) 上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアarylエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレン

組み合わせにより、レジスト液の経時でパーティクルの増加及び感度変動が抑制され、経時安定性に優れたレジストが得られる。

〔0255〕ヘプタノンとしては、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノンを挙げることができ、好ましくは2-ヘプタノンである。

〔0256〕プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げることができる。乳酸アルキルとしては、乳酸メチル、乳酸エチルを好ましく挙げることができる。アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチルを好ましく挙げることができる。

〔0257〕上記D群の溶剤とE群の溶剤の使用重量比率(D:E)は、95:10~15:85が好ましく、より好ましくは85:15~20:80であり、更に好ましくは80:20~25:75である。上記D群の溶剤とF群の溶剤の使用重量比率(D:F)は、9:9、9:0、1~75:25が好ましく、より好ましくは9:1~80:20であり、更に好ましくは97:3~85:15である。

〔0258〕この3種の溶剤を組み合わせる場合には、F群の溶剤の使用重量比率は、全溶剤に対して0.1~25重量%が好ましく、より好ましくは1~20重量%、更に好ましくは3~17重量%である。本発明において、上記各成分を含むレジスト組成物の固形分を、上記混合溶剤に固形分濃度として3~25重量%溶解することが好ましく、より好ましくは5~22重量%であり、更に好ましくは7~20重量%である。

〔0259〕本発明におけるヘプタノンを含有する混合溶剤の好ましい組み合わせとしては、2-ヘプタノン+プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヘプタノン+乳酸エチル、2-ヘプタノン+3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+エチレンカーボネート、2-ヘプタノン+プロピレンカーボネート、2-ヘプタノン+プロピレングリコールモノメチルエーテル+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+プロピレングリコールモノメチルエーテル+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

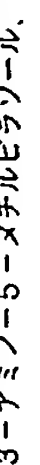
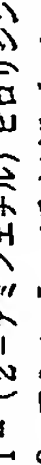
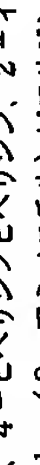
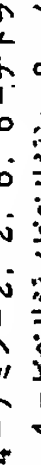
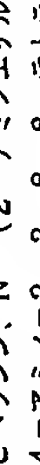
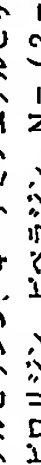
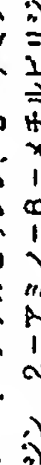
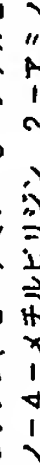
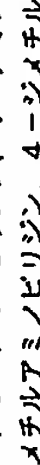
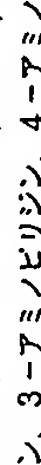
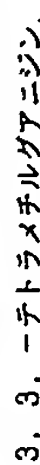
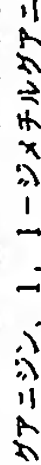
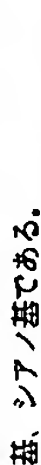
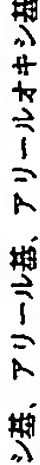
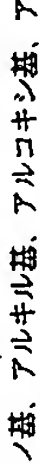
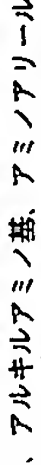
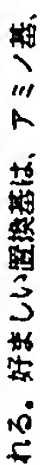
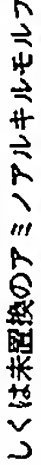
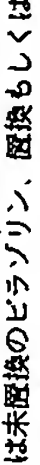
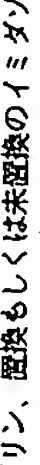
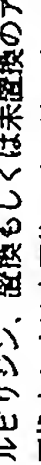
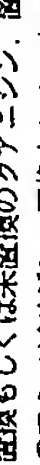
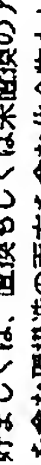
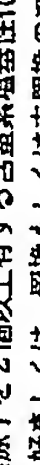
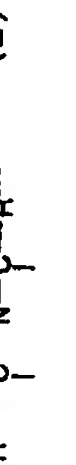
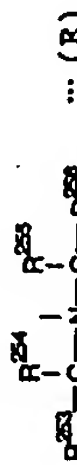
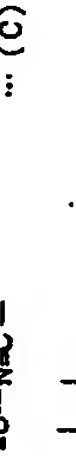
ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク



3-メチル-1- β -トリブチルエーテル、ビラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルビラジン、ビリミジン、2,4-ジアミノビリミジン、4,6-ジヒドロキシビリミジン、2-ビラゾリン、3-ビラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタ-2,4,5-トリフエニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリンエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報(0005)に記載のもの)等が挙げられるがこれに限

定されるものではない。

〔0268〕特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタ-2,4,5-トリフエニルイミダゾール、ビラゾール類、ビラゾール類、イミダゾール類、ビラジン類、ビリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4- β -ビリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。中でも、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタ-2,4,5-トリフエニルイミダゾール、ビラゾール類、ビラゾール類、イミダゾール類、ビラジン類、ビリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4- β -ビリジル)セバゲートが好ましい。

〔0269〕これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせ用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現象性が悪化する傾向がある。

〔0270〕本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2 μ mが好ましい。本発明において使用するこ

うことができる無機基板とは、通常のBareSi基板、SO₂基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。また、本発明において必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができ

る。〔0271〕反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン

は、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

は、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

ト、2-ヘプタノン+ア-ブチロラク

等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いられることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリュワー・サイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

〔0272〕上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板の上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができ、ここで露光光としては、好ましくは150nm〜250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザ（248nm）、ArFエキシマレーザ（193nm）、F₂エキシマレーザ（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

〔0273〕現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、アルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三*

*アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができ、更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

〔0274〕

〔実施例〕以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

〔0275〕合成例（1）樹脂（1）の合成（アクリル型）

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ブチラクトンメタクリレート、本発明の単量体を48/22/30の割合で仕込み、メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=9/1に溶解し、固形分濃度35%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%、メルカプトエタノール2mol%を加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて65℃に加熱したメチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/1SOプロピルアルコール=3/1の混合溶媒1.2Lに晶析、析出した白色粉末を濾取した後、得られた粉末をメタノール1Lでリッシーし目的物である樹脂（1）を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は49/22/29であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は8900であった。

〔0276〕上記合成例（1）と同様の操作で樹脂

（2）〜（10）を合成した。以下に上記樹脂（2）〜（10）の組成比、分子量を示す。（繰り返し単位1、2、3は構造式の左からの順番である。）

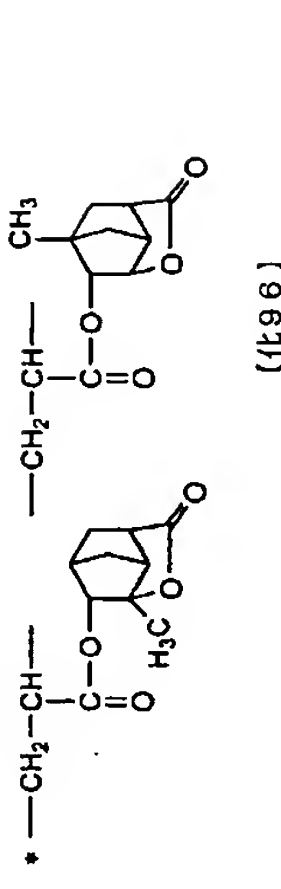
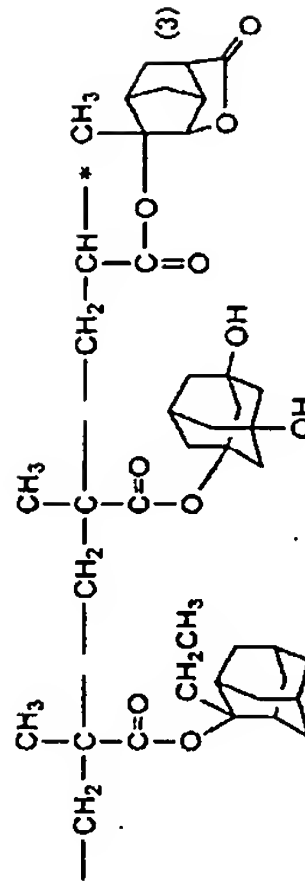
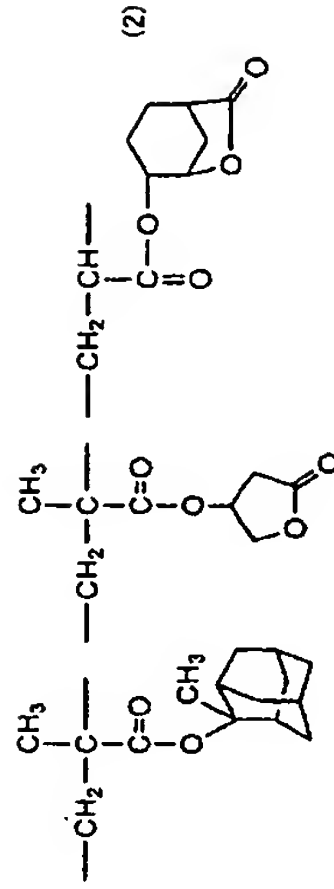
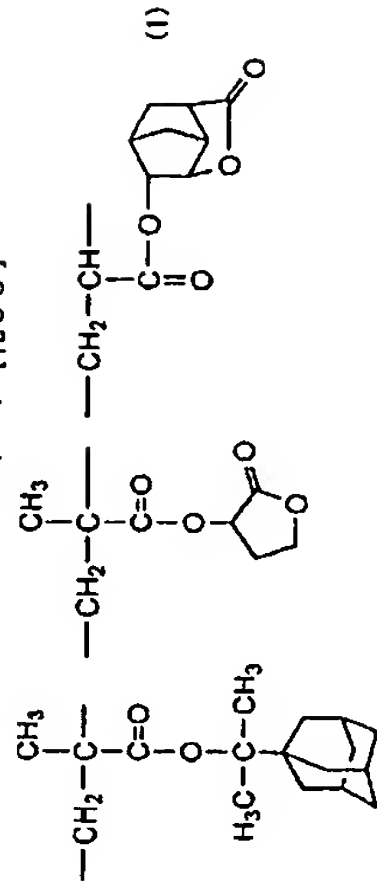
〔0277〕

〔表1〕

樹脂	繰り返し単位1 (mol%)	繰り返し単位2 (mol%)	繰り返し単位3 (mol%)	本発明の繰り返し単位 (mol%)	分子量
2	51	21	28	28	8300
3	40	10	50	18/8/24	7400
4	47	15	38	26	8300
5	51	11	38	13	7800
6	49	9	42	22	8800
7	51	20	29	25	8100
8	39	15	46	36	8200
9	46	28	26	8	8800
10	48	20	32	32	7200

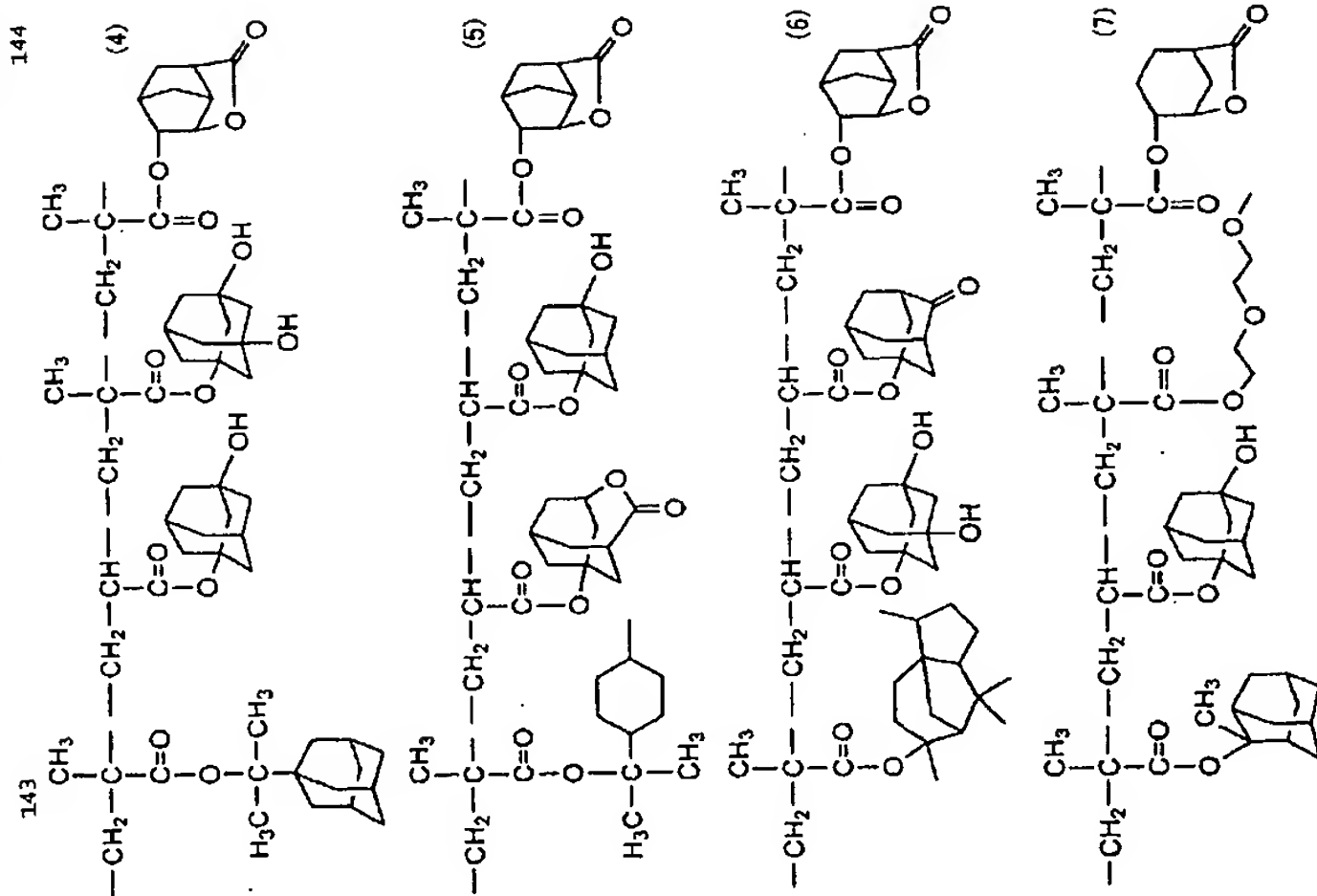
〔0278〕また、以下に上記樹脂（1）〜（10）の 50 構造を示す。

〔0278〕



〔0280〕

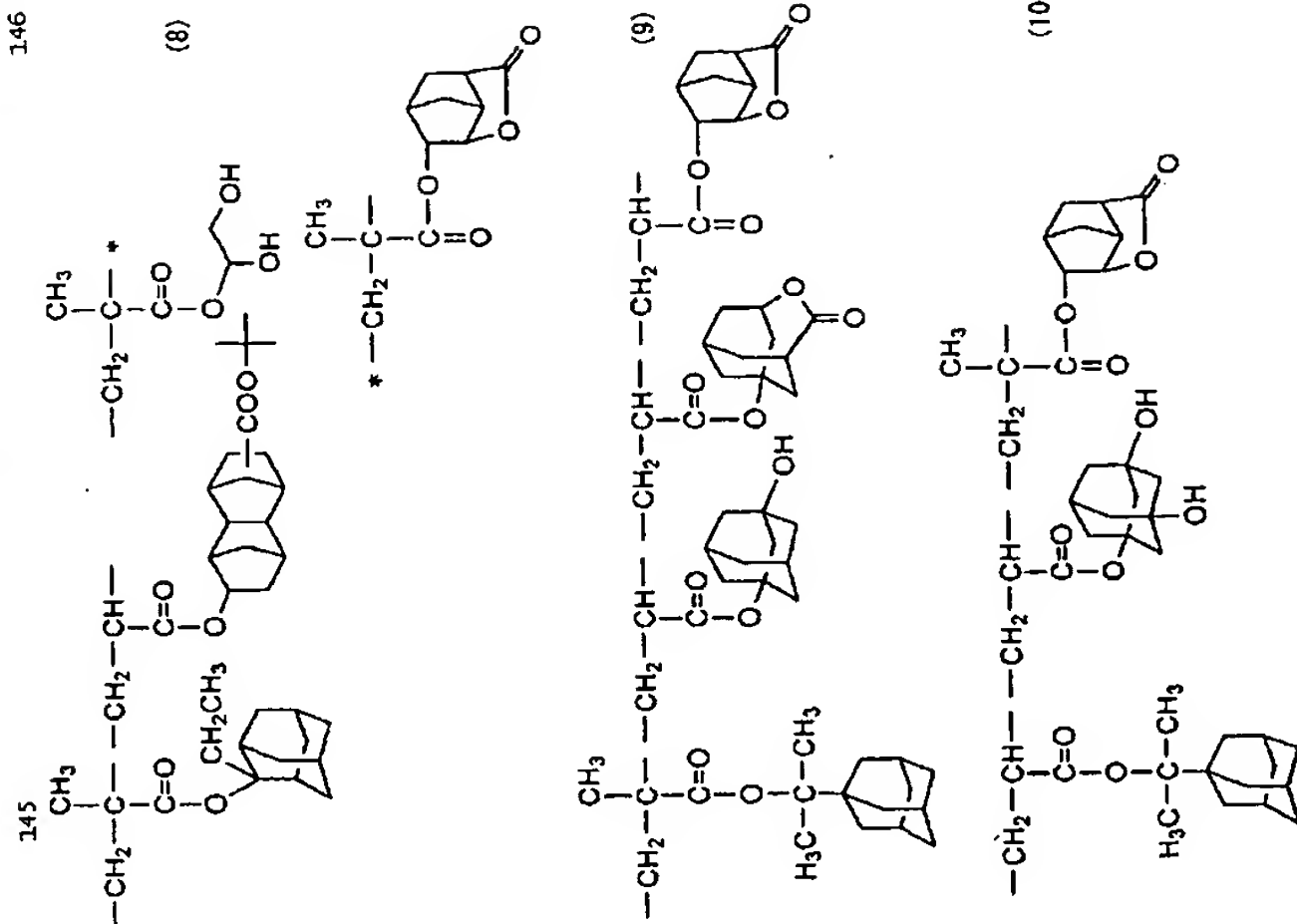
(73)



[0281]

[化97]

(74)



[0282] 合成例 (2) 樹脂 (11) の合成

ノルボルネンカルボン酸とブチルエステル、無水マレイン酸、2-メチル-2-アタマンチルアクリレート、本発明のアクリレートモノマーをモル比で30/30/20/20で反応容器に仕込み、メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=8/2混合溶媒に溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を(4mol%)のメチルエチルケトン20%溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後4時間加熱した後、反応混合物を5倍量のヘキサン/メチルブチルエーテル=3/1混合溶液に投入し白色粉末を析出させた。析出した粉末を再度テトラヒドロフランに溶解させ5倍量のヘキサンに投入し白色粉末を析出させ、濾過取り出した。この作業を再度繰り返し、乾燥、

目的物である樹脂 (11) を得た。得られた樹脂 (11)

1) のGPCによる分子量分析 (RI分析) を試みたところ、ポリスチレン換算で9700 (重量平均)、残留モノマーの量は0.2%であった。また、NMRスペクトルより樹脂 (11) の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/2-メチル-2-アタマンチルアクリレート/本発明のアクリレートモノマーをモル比で22/30/25/23であった。

[0283] 合成例 (2) と同様の方法で以下、樹脂

(12) ~ (29) を合成した。以下に上記樹脂 (12) ~ (29) の組成比、分子量を示す。(脂環オレフィン、一般式 (VII) モノマー (無水物等)、アクリルモノマーは構造式の左からの順番である。)

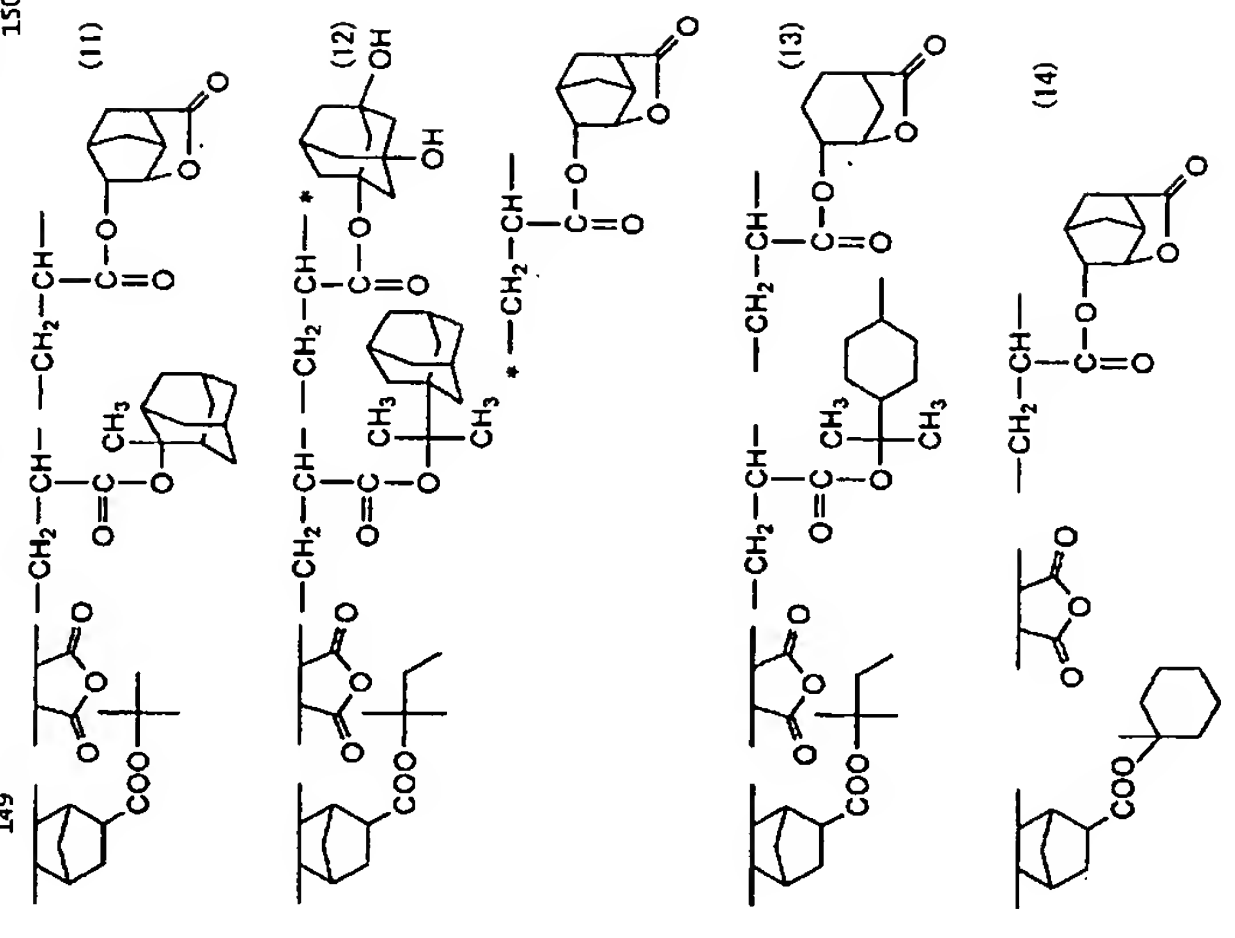
[0284]

[表2]

樹脂	組成 オレフィン (mol%)	一般式(VI)モノマー (無水物等) (mol%)	アクリル モノマー (mol%)	本発明の モノマー (mol%)	Mw
12	28	35	20/8	9	9300
13	27	34	27	12	9800
14	39	42		19	8300
15	39	40	6	4/2/10	10400
16	30	38	18	18	10100
17	25	30	20/6	19	10900
18	32	36		10/4/18	10100
19	25/5	34	24	12	9600
20	32/4	40	8	14	10800
21	22	27	37	14	11400
22	18	24	34	24	13000
23	15	20	28	12/5/20	12800
24	16	22	42	20	12300
25	22	28	32	18	14400
26	20	28	32/10	12	13100
27	20	23	31	25	12900
28	18	20/3	31	28	13200
29	10/12	26	33	19	14100

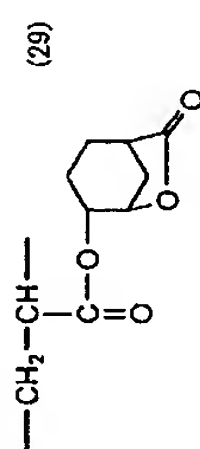
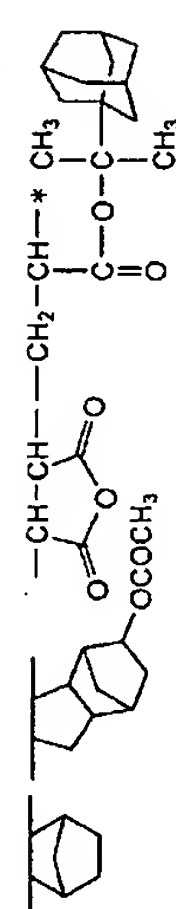
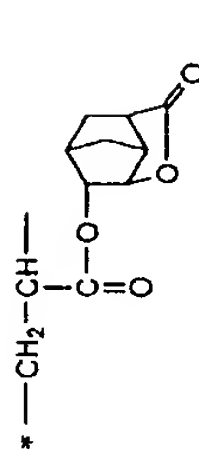
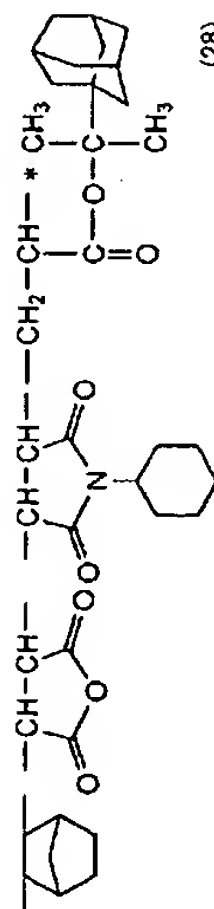
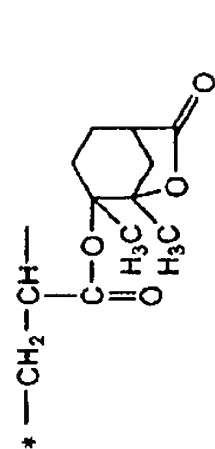
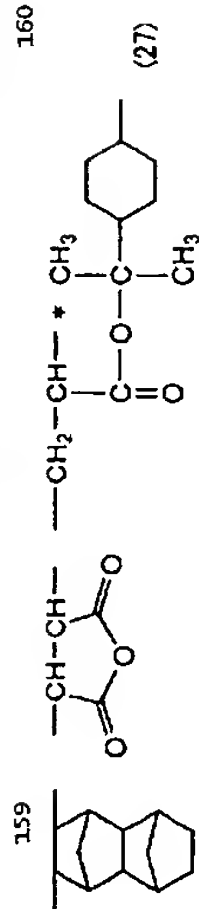
〔0285〕また、以下に上記樹脂(11)～(29)の構造を示す。

〔0286〕
〔化98〕



〔0287〕

30 〔化99〕



【0292】実施例1～60及び比較例1～2 (ポジ型レジスト組成物の調製と評価) 上記合成例で合成した表3～5に示す樹脂をそれぞれ2g 光酸発生剤、有機塩基性化合物(アミン) 5mg、必要により界面活性剤(10mg)を表3～5に示すように配合し、それぞれ固形分14重量%の割合で表3～5に示す溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾す。

【0293】尚、比較例1の樹脂としては、特許第3042618号の実施例10で合成した下記に示す構造の樹脂(以下樹脂Aという)を使用した。

【0294】

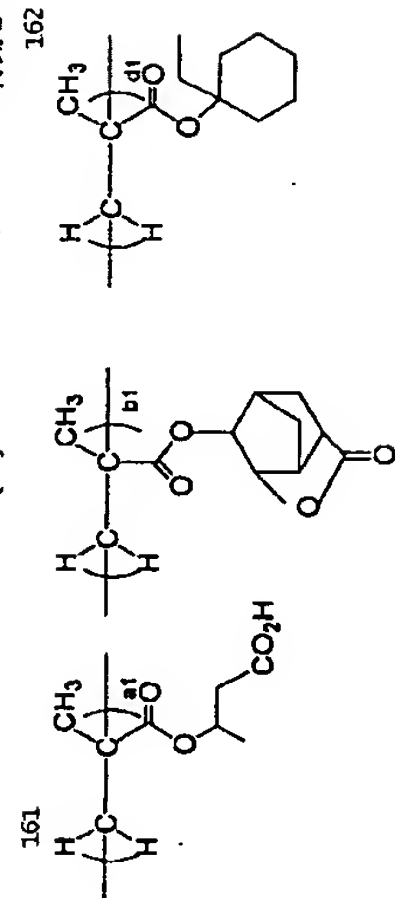
【化104】



【0295】比較例2の樹脂としては、特開2000-159758号の下記に示す構造のPolymer12 (以下樹脂Bという)を使用した。

【0296】

【化105】



(樹脂B)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=10,000)

* 表3

(0297)

表3

実施例	樹脂	光酸発生剤	溶剤	界面活性剤	アミン
1	1-1711-1-2-2520mg	SI		1	1
2	1-2711-4-41930mg	SI		4	2
3	1-2711-1-2-2940mg	SI/S8-6020		2	3
4	11-3711-7-40960mg	SI/S7-6355		5	4
5	1-6711-9-3220mg	SI/S2-8515		3	6
6	11-1071-10-4046mg	SI/S9-6378		2	6
7	1-4711-8-4046mg	SI/S5/S8-60187		1	6
8	1-2711-2-4020mg	SI/S2/S9-7511/11		2	6
9	11-2711-10-6220mg	SI/S2-6040		5	6
10	11-1711-9-4525mg	SI/S5-71240		5	3
11	1-6711-1-3625mg	SI/S9-8218		3	4/5=1/1
12	11-1711-1-4046mg	SI/S4-6355		6	5
13	1-1071-1-4046mg	SI/S6-7525		2	4
14	11-1711-8-6020mg	SI		1	1
15	1-1711-2-3415mg	SI/S6-8020		2	1
16	11-1711-11-6320mg	SI/S9-9010		5	2
17	1-12711-1-4125mg	SI/S8-9228		5	3
18	1-16711-1-4028mg	SI/S2/S9-7818/4		3	4
19	1-17111-2-8720mg	SI/S6/S10-76205		3	5
20	11-3711-1-6360mg	SI/S7-6377		5	4/5=2/1
21	1-18711-7-4076mg	SI/S5/S8-8018/4		5	4
22	1-2711-1-8-8060mg	SI/S3-7030		2	6
23	1-20711-1-4-3438mg	SI/S5/S9-9025/16		1	6
24	11-4711-1-6360mg	SI/S8-8016		3	5
25	11-1711-1-6360mg	SI/S3/S7-7022/8		5	4

(0298)

【表4】

実施例	試験	光増感剤	剤 用	界面 活性剤	アミン
26	26	III-17II-11=80760mg	S4/S2=80/20	4	3
27	27	I-27III-12=20720mg	S4/S5/S8=40/20/5	3	2
28	28	I-157I-13=4328mg	S4/S2/S9=62/3/5/2	2	1
29	29	I-27II-15=32710mg	S4/S2=70/30	1	2
30	1	I-77II-4=5440mg	S1/S8=80/20	1	4
31	2	I-67II-6=4012mg	S2/S3/S8=72/18/10	5	5
32	3	III-87I-7=60735mg	S1/S6/S8=70/20/10	5	5
33	4	I-77II-10=38715mg	S2/S6/S17/5/10/5	5	6
34	5	I-177I-8=40730mg	S4/S2=80/20	5	6
35	6	I-127V-12=30711mg	S4/S5/S8=75/1/87	5	4
36	7	III-37I-13=70780mg	S4/S6=80/10	3	5
37	8	I-137I-11=10728mg	S4/S2/S7=80/10/4	2	6
38	9	III-177I-13=65440mg	S4/S10=80/15	1	1
39	10	IV-177I-20=48740mg	S4/S6/S8=78/1/84	1	2
40	11	I-147I-15=38780mg	S4/S15=70/25	1	1
41	12	IV-37I-22=75780mg	S4/S6/S7=70/28/4	2	1
42	13	I-177I-16=8448mg	S1/S3=70/30	2	2
43	14	III-147I-14=40780mg	S1/S2/S9=68/30/2	3	4
44	15	I-87I-10=4235mg	S1/S7=32/8	5	3
45	16	I-147I-1=34734mg	S1/S2/S7=70/28/4	5	4
46	17	I-87I-11=43475mg	S2/S5/S7=60/28/12	5	3/5=1/1
47	18	I-77II-11=33600mg	S1/S5/S8=40/80/5	1	1/5=1/1
48	19	III-177I-10=58400mg	S2/S4/S8=60/50/10	1	5
49	20	I-177I-11=36770mg	S1/S5/S8=70/24/6	1	4
50	21	III-277I-8=15758mg	S4/S2/S7=80/12/8	1	2

表 5

実施例	試験	光増感剤	溶 剤	界面 活性剤	アミン
51	22	I-127II-2=32780mg	S1/S5/S8=65/35/0	6	2
52	23	III-37I-7=80445mg	S1/S5/S9=70/25/5	5	3
53	24	I-57II-9=38260mg	S4/S6/S7=65/30/5	3	4
54	25	III-37I-8=72760mg	S4/S5/S8=70/28/2	3	5
55	26	I-87I-9=38740mg	S4/S2/S7=70/20/10	1	8
56	27	III-37I-10=60740mg	S4/S8/S9=68/27/5	1	6
57	28	I-67II-1=12732mg	S1/S7=94/5	2	4
58	29	III-37I-11=62740mg	S1/S7=54/4	2	3
59	1	I-87I-12=30738mg	S1	なし	1
60	2	I-107I-11=32750mg	S1	6	なし
比較例 1	試験 A	I-1	20mg	S1	なし
比較例 2	試験 B	化合物(A)	50mg	S1	なし

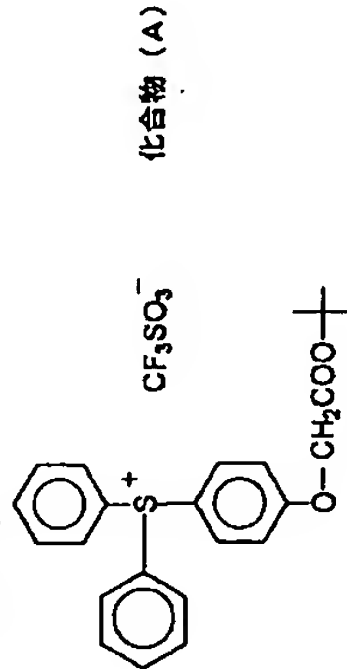
[0300] 界面活性剤としては、
W1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）
（フッ素系）
W2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）
（フッ素及びシリコン系）
W3：ポリシロキササンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）
W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
W5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）
を表す。
[0301] アミンとしては、
S1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S2：乳酸エチル
S3：酢酸ブチル
S4：2-ヘプタノン
S5：プロピレングリコールモノメチルエーテル
S6：エトキシプロピオン酸エチル
S7：γ-ブチロラクトン
S8：エチレンカーボネート
S9：プロピレンカーボネート

を表す。
[0303] 化合物（A）は下記の構造である。

[0304]

[化106]



[0305]（評価試験）初めにBrewer Science社製ARC-25をスピコンターを利用してシリコンウエハー上に30nm塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型レジスト組成物溶液をスピコンターを利用して塗布し、樹脂1〜10を使用した系は130℃、それ以外は140℃で90秒間乾燥、約0.4μmのポジ型フォトリソスト膜を作成し、それにARFエキシマレーザー（183nm）で露光した。露光後の加熱処理を樹脂1〜10を使用した系は120℃、それ以外は130℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型顕微鏡（SEM）で観察し、レジストを下記の通りに評価した。これらの評価結果を表6〜8に示す。

[0306] [PED安定性]：0.13μmのラインパターンを再現する露光量でPED後（露光後23℃で60分間放置）の線幅が変動する変動率を下記式により評価し、得られた値をPED安定性として評価した。
PED安定性（%）= 1（露光後経時したパターン（0.13μm）の線幅）÷（露光後直ちに加熱処理した際の線幅）×100
[0307] [PED経時変動]：経時保存させた（4

℃で1週間放置）ポジ型レジスト組成物溶液について、再度上記のようにPED安定性を評価し、経時前後での線幅変動率がどの様に変化しているかについて、下記式により評価し、得られた値をPED経時変動として評価した。

PED経時変動（%）= 1（経時前のPED安定性（%）−（経時後のPED安定性（%））÷（経時前のPED安定性（%））×100

[0308]（経時保存前後の感度変動）：このようにしてポジ型レジスト組成物溶液（塗液）の調液直後の感度（保存前の露光量）を評価し、また上記組成物溶液を4℃で1週間放置した後の感度（保存後の露光量）を評価し、下記式により感度変動率を評価した。

感度変動率（%）= 1（保存前の露光量）−（保存後の露光量）÷（保存前の露光量）×100

[0309] [サイドロープ耐性]：サイドロープ耐性の評価は、ハーフトーン位相シフトマスクを使用し、0.22μmを0.20μmに解像させ、0.18μmでのパターン上を観察し、サイドロープの発現が認められず良好なものを○、若干サイドロープの兆候が認められるものを△、サイドロープがはっきり確認されるものを×として示した。

[0310] [ホールピッチ依存性]：0.16μmのコンタクトホールパターン（密パターン）と孤立コンタクトホールパターン（疎パターン）において、それぞれ0.20μm±10%を許容する焦点深度の重なり範囲を求めた。この範囲が大きい程疎密依存性が良好なことを示す。

[0311] [露光マージン]：0.16μmのコンタクトホールを再現する露光量を最適露光量とし、0.18±10%の線幅を再現する露光量を最適露光量で割った値を100分率（%）で表した。数字が大きいほど露光量変化に対して線幅変化が小さい。

[0312] [膜張り均一性]：上記で得た0.16μmのコンタクトホールパターンをCHF₃/O₂=8/2プラズマで60秒間エッチングを行い、得られたサンプルの断面、及び表面をSEMで観察し、ピンホール状の欠陥（非加工予定部位の下層がエッチングされてしまう）を生じるものを×、表面荒れは生じるが欠陥が生じず、但し、ホールの変形があるものを△、表面荒れが小さく、ホールの変形のない良好なものを○とした。

[0313]

[表6]

表6

実施例	PED安定性 (%)	感度変動 (%)	PED経時変動 (%)	ハーフトーン 濃性 (サイドロープ 耐性)	ホールピッチ 依存性 (μm)	露光マージン (%)	膜減り均一性
1	5	8	8	○	0.6	9	△
2	5	9	8	○	0.5	7	△
3	4	6	5	○	0.6	8	△
4	4	6	5	○	0.6	8	△
5	4	6	5	○	0.6	8	△
6	4	6	5	○	0.6	8	△
7	4	5	4	○	0.6	8	△
8	4	5	4	○	0.6	8	△
9	5	6	5	○	0.6	9	△
10	5	6	5	○	0.6	9	△
11	4	5	4	○	0.6	10	△
12	4	7	5	○	0.6	10	○
13	4	6	4	○	0.8	10	○
14	4	7	5	○	0.6	10	○
15	4	5	4	○	0.6	10	○
16	4	5	4	○	0.6	10	○
17	4	6	4	○	0.6	10	○
18	3	4	3	○	0.8	10	○
19	3	4	3	○	0.6	10	○
20	4	5	4	○	0.6	10	○

表8

実施例	PED安定性 (%)	感度変動 (%)	PED経時変動 (%)	ハーフトーン 濃性 (サイドロープ 耐性)	ホールピッチ 依存性 (μm)	露光マージン (%)	膜減り均一性
41	3	4	3	○	0.6	10	○
42	4	6	5	○	0.6	10	○
43	3	4	3	○	0.6	10	○
44	4	6	4	○	0.6	10	○
45	3	4	3	○	0.6	10	○
46	3	4	3	○	0.6	10	○
47	3	4	3	○	0.6	10	○
48	3	4	3	○	0.6	10	○
49	3	4	3	○	0.6	10	○
50	3	4	3	○	0.6	10	○
51	3	4	3	○	0.6	10	○
52	3	4	3	○	0.6	10	○
53	3	4	3	○	0.6	10	○
54	3	4	3	○	0.6	10	○
55	3	4	3	○	0.6	10	○
56	3	4	3	○	0.6	10	○
57	4	5	4	○	0.6	10	○
58	4	6	4	○	0.6	10	○
59	6	10	7	○	0.4	6	△
60	6	11	6	○	0.5	7	△

表8

実施例	PED安定性 (%)	感度変動 (%)	PED経時変動 (%)	ハーフトーン 濃性 (サイドロープ 耐性)	ホールピッチ 依存性 (μm)	露光マージン (%)	膜減り均一性
41	3	4	3	○	0.6	10	○
42	4	6	5	○	0.6	10	○
43	3	4	3	○	0.6	10	○
44	4	6	4	○	0.6	10	○
45	3	4	3	○	0.6	10	○
46	3	4	3	○	0.6	10	○
47	3	4	3	○	0.6	10	○
48	3	4	3	○	0.6	10	○
49	3	4	3	○	0.6	10	○
50	3	4	3	○	0.6	10	○
51	3	4	3	○	0.6	10	○
52	3	4	3	○	0.6	10	○
53	3	4	3	○	0.6	10	○
54	3	4	3	○	0.6	10	○
55	3	4	3	○	0.6	10	○
56	3	4	3	○	0.6	10	○
57	4	5	4	○	0.6	10	○
58	4	6	4	○	0.6	10	○
59	6	10	7	○	0.4	6	△
60	6	11	6	○	0.5	7	△

[0314] 表7

＊ ＊ 【表7】

実施例	PED安定性 (%)	感度変動 (%)	PED経時変動 (%)	ハーフトーン 濃性 (サイドロープ 耐性)	ホールピッチ 依存性 (μm)	露光マージン (%)	膜減り均一性
21	4	4	3	○	0.6	10	○
22	4	6	4	○	0.6	10	○
23	3	4	3	○	0.6	10	○
24	4	5	4	○	0.6	10	○
25	3	4	3	○	0.6	10	○
26	4	5	4	○	0.5	8	○
27	3	4	3	○	0.6	10	○
28	3	4	3	○	0.6	10	○
29	4	5	4	○	0.6	10	○
30	5	7	5	○	0.6	10	△
31	4	5	4	○	0.6	10	△
32	4	5	4	○	0.6	10	△
33	4	5	4	○	0.6	10	△
34	5	7	5	○	0.6	10	△
35	4	6	4	○	0.6	10	△
36	5	7	5	○	0.6	10	△
37	4	5	4	○	0.6	10	△
38	5	7	5	○	0.6	10	△
39	4	5	4	○	0.6	10	△
40	4	5	4	○	0.6	10	○

[0316] 表8

＊ ＊ 【表9】

実施例	PED安定性 (%)	感度変動 (%)	PED経時変動 (%)	ハーフトーン 濃性 (サイドロープ 耐性)	ホールピッチ 依存性 (μm)	露光マージン (%)	膜減り均一性
比較例1	10	25	15	×	0.2	2	×
比較例2	15	20	17	×	0.2	3	×

【0317】表6～9の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、ハーフトーン露光適性、ホールピッチ依存性、露光マージンが優れ、経時保存による感度変動を防止でき、またPED安定性及び経時のPED安定性が優れ、経時でのPED変動を防止でき、更に樹脂をオキサイドエッチングしたときの膜減り均一性についても優れていることが判る。

【0318】※外光、特に波長193nmのArFエキシマレーザ光に好適で、ハーフトーン露光適性、ホールピッチ依存性、露光マージンが優れ、経時保存による感度変動を防止でき、またPED安定性及び経時のPED変動を防止でき、更に樹脂をオキサイドエッチングしたときの膜減り均一性についても優れている。従って、ArFエキシマレーザ露光を始めとする遠紫外線をいいたリソグラフィに好適に用いられる。

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外

フロントページの続き

[0315]

【表8】

(51)Int.Cl.	識別記号	特許コード (参考)
C08L 101/06	503	C08L 101/06
G03F 7/004	503	G03F 7/004
H01L 21/027		H01L 21/30
		503A
		502R

特開2002-251013

(87)

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA09 AA11 AB16
AC04 AC08 AD03 BE07 BE10
BG00 CB08 CB10 CB14 CB41
FA17
4J002 BG071 BK001 EV296 FD146
4J100 AL08P AX11P BA03P BA05P
BA06P BA11P BA15P BA16P
BA20P BA34P BA40P BA58P
BC08P BC09P BC12P BC53P
CA01 CA04 CA05 CA06 DA28
DA61 FA02